

Der Einfluß des elektrischen Feldes
der elektrochemischen Doppelschicht
auf das Absorptionsverhalten von Farbstoffmolekülen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Hans-Peter Gruschinske
aus Berlin

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548818_0008

**Der Einfluß des elektrischen Feldes
der elektrochemischen Doppelschicht
auf das Absorptionsverhalten von Farbstoffmolekülen**

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Dipl.-Chem.
Hans-Peter Gruschinske
aus Berlin**

Eingereicht am 22.7.1976

Tag der mündlichen Prüfung: 30.9.1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. W.J. Plieth
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Dohrmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	6
2. Die Bestimmung der optischen Konstanten von Adsorptionsschichten	9
2.1. Der Einfluss dünner Schichten auf die Reflektivität von Elektroden	9
2.2. Die Bestimmung der optischen Konstanten einer isotropen Grenzflächenphase mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie	12
2.3. Die Abhängigkeit der Reflektivität vom Bedeckungsgrad	19
3. Die Abhängigkeit der optischen Konstanten von einem äußeren elektrischen Feld - Elektrochromie	21
3.1. Zum Begriff "Elektrochromie"	21
3.2. Grundlegende Beziehungen der Elektrochromie	22
3.2.1. Freie Moleküle im elektrischen Feld	22
3.2.2. Moleküle in Lösung	25
3.2.3. Elektrochromie in festen Schichten	28
3.2.4. Elektrochromie in Adsorptionsschichten	34
4. Meßanordnung zur Untersuchung der Potential - abhängigkeit der Reflektivitätsänderung und Durchführung der Messungen	37
4.1. Die Meßzelle	37
4.2. Die elektrische Meßanordnung	40
4.3. Die optische Meßanordnung	42
4.4. Die Meßanordnung zur Aufnahme von Reflexions - spektren	44
4.5. Die optische Meßanordnung zur Aufnahme der Reflexionsspektren	46
5. Messungen an Pikrinsäure	48
5.1. Die Elektrochemie der Pikrinsäure	48
5.1.1. Das Verhalten von Pikrinsäure in wässriger Lösung	48

5.1.2.	Die Untersuchung der Reduktion der Pikrinsäure	49
5.1.3.	Die Herstellung der Lösungen	52
5.1.4.	Die Präparation der Meßelektrode	52
5.1.5.	Die elektrochemische Untersuchung der Reduktion der Pikrinsäure an der rotierenden Scheibenelektrode	53
5.1.6.	Die Durchführung der optischen Messungen	57
5.1.7.	Ergebnisse der optischen Messungen an an Pikrinsäure	58
5.1.8.	Vergleich der elektrochemischen und der optischen Messungen	60
5.2.	Die Untersuchung des Reflexionsspektrums	61
5.2.1.	Die Durchführung der Messungen	62
6.	Messungen an Rhodamin B	63
6.1.	Chemie und strukturelle Voraussetzungen des Rhodamin B	63
6.2.	Die Elektrochemie des Rhodamin B	67
6.2.1.	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen an Rhodamin B	68
6.2.2.	Die Potentialabhängigkeit der Reflektivität	68
6.3.	Die Untersuchung der Reflexionsspektren von Rhodamin B	69
6.3.1.	Messung der Reflexionsspektren an Platin	69
6.3.2.	Ergebnisse der Messung der Reflexionspektren	69
6.3.2.1.	Die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderungen von der Modulationsamplitude	71
6.3.2.2.	Die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderungen vom Ruhepotential	72
6.3.2.3.	Die Konzentrationsabhängigkeit der Effekte	73

6.3.2.4.	Die pH - Abhängigkeit der Effekte	74
6.3.2.5.	Die Abhängigkeit der Effekte von der Polarisationsrichtung des Lichts	75
6.3.3.	Die Messung der Reflexionsspektren von Rhodamin B an Silber	76
6.3.3.1.	Die Herstellung der Meßelektroden	76
6.3.3.2.	Die Durchführung der Messungen	77
6.3.3.3.	Ergebnisse der Messungen an Silber	77
7.	Auswertung und Diskussion	81
8.	Zusammenfassung	92
9.	Literaturverzeichnis	93
10.	Anhang	98

1. Einleitung

In der Elektronentheorie der Lichtabsorption werden die π - Elektronen des Konjugationssystems eines Moleküls als frei beweglich angesehen und in Analogie zur Sommerfeldschen Theorie der Metalle beschrieben. Das von Kuhn u.a. beschriebene Modell nimmt als Prinzip der Farbigkeit die freien Elektronen, die durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung in ihren Schwingungszuständen verändert werden (1-7).

Frei bewegliche elektrische Ladungen sind durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflussbar. Die Folgen des Einwirkens eines solchen Feldes sind Deformierung der Elektronenhüllen der betrachteten Moleküle und die Ausrichtung permanenter und induzierter Dipole. Polarisierbarkeit und Dipolmoment ändern sich auf Grund der im Feld veränderten Elektronenzustände. Diese Erscheinung wird allgemein als Elektrochromie bezeichnet und wurde bisher an Molekülen in der Gasphase, in Lösung sowie in neuerer Zeit auch an in feste Schichten eingebauten Molekülen beobachtet. Dabei überwogen transmissions-spektroskopische Methoden. Die Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten und Übergangsmomente von angeregten Molekülen zu bestimmen.

Ein anderes Ziel ist der Nachweis elektrischer Felder in biologischen Systemen. Durch Adsorption von Farbstoffmolekülen an den Strukturen, an denen die Felder wirksam werden, z. B. Chloroplastenmembranen, werden Änderungen im Absorptionsspektrum der Farbstoffmoleküle sichtbar gemacht und diese Änderung auf das Wirken elektrischer Felder zurückgeführt.

Während man also im Fall der ersten Zielsetzung ein elektrisches Feld experimentell am Ort des Moleküls erzeugt, weist man natürlich vorkommende Felder bei der

zweiten Zielsetzung mit Hilfe der Elektrochromie nach. Es ist dabei möglich, zunächst den Einfluss des elektrischen Feldes auf die optischen Eigenschaften eines geeigneten Moleküls zu untersuchen, um danach die Feldstärke eines unbekannten Feldes mit diesem Molekül als Sonde zu bestimmen, wenn die spektralen Änderungen dieses Moleküls im unbekannten elektrischen Feld gemessen werden.

Mit dieser Methode sollten Aussagen über die Feldstärke in der elektrochemischen Doppelschicht möglich sein. Wird nämlich ein geeignetes Molekül in die Doppelschicht gebracht, d.h. an der Elektrode adsorbiert, so wirkt das Feld der Doppelschicht auf das Molekül. Das Feld der Doppelschicht ist durch Änderung des Elektrodenpotentials als variierbar, sodaß ein an der Elektrode adsorbiertes Molekül einem Feld gewünschter Stärke unterworfen werden kann. Bei Variation des Elektrodenpotentials werden sich auf Grund der oben erwähnten Zusammenhänge die optischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle ändern.

Vorteile dieser Methode sind der relativ geringe Aufwand beim Herstellen der elektrochromieerzeugenden Schichten sowie die Tatsache, daß man in der elektrochemischen Doppelschicht einen Kondensator im molekularen Bereich zur Verfügung hat. Dies hat zur Folge, daß man mit Variationen des Elektrodenpotentials im Bereich von 100 - 300 mV Feldstärken von der Größenordnung 10^6 - 10^7 V/cm über die Schicht der adsorbierten Moleküle erzeugen kann.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Existenz elektrochemischer Elektrochromieeffekte an einigen Substanzen zu demonstrieren und die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der elektrischen Feldstärke zu untersuchen.

Durch die Kenntnis dieser Abhängigkeit sollen dann Rückschlüsse auf das Feld der elektrochemischen Doppelschicht aus Elektrochromiemessungen gezogen werden.

2. Die Bestimmung der optischen Konstanten von Adsorptionsschichten

Da die hier durchgeführten Untersuchungen die Änderungen der optischen Eigenschaften von Adsorptionsschichten an Elektroden zum Gegenstand haben, soll zunächst der Einfluss dünner Schichten auf die Reflektivität sowie die Bestimmung der optischen Konstanten mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie beschrieben werden.

2.1. Der Einfluss dünner Schichten auf die Reflektivität von Elektroden

Wird eine Elektrodenoberfläche (Phase 3) mit einer Grenzschrift (Phase 2) gegen den Elektrolyten (Phase 1) bedeckt, so ändern sich die Reflektivitäten $R_{\parallel}$ und $R_{\perp}$ der Elektrode für parallel und senkrecht polarisiertes Licht. Die Angaben "parallel" und "senkrecht" für die Polarisationsrichtung des Lichts beziehen sich dabei auf die Einfallsebene des Lichtstrahls, die vom einfallenden und reflektierten Strahl und von der Oberflächennormalen gebildet wird. Diese Reflektivitäten sind definiert als

$$R_{\parallel} = \frac{I_{r,\parallel}}{I_{e,\parallel}} = \hat{r}_{\parallel} \cdot \hat{r}_{\parallel}^* \quad (1)$$

$$R_{\perp} = \frac{I_{r,\perp}}{I_{e,\perp}} = \hat{r}_{\perp} \cdot \hat{r}_{\perp}^* \quad (2)$$

I_e ist dabei die Intensität des einfallenden Lichts, I_r die des reflektierten Lichts. Die Größen $\hat{r}_{\parallel}$, $\hat{r}_{\perp}$ bzw. $\hat{r}_{\parallel}^*$, $\hat{r}_{\perp}^*$ sind die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für parallel und senkrecht polarisiertes Licht bzw. deren konjugiert komplexe Größen. Man versteht darunter das Verhältnis der komplexen Amplituden der elektrischen

Feldstärke des einfallenden und reflektierten Lichts in Phase 1.

Ohne Grenzflächenphase (Index 2) zwischen Elektrode und Elektrolyt sind die Fresnelschen Reflexions -
koeffizienten wie folgt definiert:

$$\hat{r}_{13,||} = \frac{\hat{n}_1 \cos \alpha_1 - \hat{n}_3 \cos \alpha_3}{\hat{n}_1 \cos \alpha_1 + \hat{n}_3 \cos \alpha_3} \quad (3)$$

$$\hat{r}_{13,\perp} = \frac{\hat{n}_3 \cos \alpha_1 - \hat{n}_1 \cos \alpha_3}{\hat{n}_1 \cos \alpha_1 + \hat{n}_3 \cos \alpha_3} \quad (4)$$

$\hat{n}$ ist der komplexe Brechungsindex der jeweiligen Phase, α_1 der Einfallswinkel und α_2 und α_3 die komplexen Brechungswinkeln in der jeweiligen Phase.

Nach Einführen der Grenzflächenphase 2 gelten folgende Beziehungen:

$$\hat{r}_{123,||} = \frac{\hat{r}_{12,||} + \hat{r}_{23,||} \exp(-2i\beta)}{1 + \hat{r}_{12,||} \hat{r}_{23,||} \exp(-2i\beta)} \quad (5)$$

$$\hat{r}_{123,\perp} = \frac{\hat{r}_{12,\perp} + \hat{r}_{23,\perp} \exp(-2i\beta)}{1 + \hat{r}_{12,\perp} \hat{r}_{23,\perp} \exp(-2i\beta)} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{2\pi \hat{n}_2 \delta_2 \cos \hat{\alpha}_2}{\lambda} \quad (7)$$

Das Maß der Reflektivitätsänderung $R_{123} - R_{13}$ wird durch die Dicke der Grenzfläche δ_2 und durch deren optische Konstanten bestimmt. Im Fall einer isotropen Grenzfläche sind dies der Brechungsindex n_2 und der Absorptionskoeffizient k_2 . Tritt eine anisotrope Grenzfläche auf, so ist deren Behandlung im allgemeinen Fall kompliziert. Die optischen Konstanten werden dann durch dreidimensionale Tensoren beschrieben (66,67).

Der hier behandelte Fall ist einfacher, da eine uni - axiale Schicht vorliegt, die eine optische Achse senkrecht zur Oberfläche hat.

Zu unterscheiden sind dabei die Komponenten der optischen Konstanten tangential zur Oberfläche (n_t, k_t) und normal zur Oberfläche (n_n, k_n). Im Folgenden werden - abweichend von dieser Nomenklatur - die zur Oberfläche normale Richtung als z - Richtung und die zur Oberfläche tangentialen Richtung als x - bzw. y - Richtung und die Komponenten der optischen Konstanten entsprechend als n_x, k_x, n_y, k_y usw. bezeichnet.

Im Hinblick auf die Besprechung der Elektrochromie soll bereits hier die optische Anisotropie durch ein elektrisches Feld ausgeschlossen werden (elektrisch induzierter Dichroismus).

Bei Adsorptionsprozessen sind die Eigenschaften der Grenzflächenphase weitgehend identisch mit denen der Adsorptionsschicht. Die Dicke δ_2 der Grenzflächenphase ist hierbei problematisch zu definieren. Sie ist zwar zunächst durch die Geometrie der adsorbierten Moleküle gegeben, also proportional dem maximalen Durchmesser der Moleküle senkrecht zur Elektrodenoberfläche. Unsicher ist jedoch der Abstand der Moleküle von der Elektrode, da sowohl die Schicht der Ionen des Leitelektrolyten als auch die der adsorbierten Moleküle durch eine Schicht von Lösungsmittelmolekülen von der Elektrodenoberfläche getrennt sein können (8 - 12). Die Lösungsmittelmoleküle sind dabei entweder direkt an der Elektrode adsorbiert oder Teil von Solvathüllen von Ionen des Leitelektrolyten. Nach (13) gilt dies auch für konzentrierte Lösungen adsorptionsfähiger Moleküle.

In dieser Arbeit soll die Schichtdicke als allein durch die Geometrie der adsorbierten Moleküle bestimmt angenommen werden, die eine optisch wirksame "virtuelle"

Schicht bilden. Dies gilt auch für submonomolekulare Bedeckung, solange der Abstand zwischen der Molekülen an der Oberfläche klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts bleibt.

Eine weitere Unsicherheit in der Definition von δ_2 entsteht durch die Tatsache, daß sich die optischen Konstanten in Richtung der Oberflächennormalen nicht sprunghaft, sondern in differentiellen Inkrementen ändern. Eine Diskussion des Einflusses dieser Tatsache auf die Beschreibung der optischen Konstanten findet sich z.B. in (14).

Wird die Reflektivität einer Oberfläche R_{13} durch Einführung einer Grenzfläche 2 verändert, so läßt sich die Änderung $R_{123} - R_{13}$ nach Gl.(5) bzw. Gl.(6) berechnen (18). Die allgemeinen Gleichungen können für den Fall dünner Schichten, d.h. für $\delta_2/\lambda \ll 1$, durch lineare Näherungen ersetzt werden (16 - 18). Da die Auswertung der Messungen im Rahmen dieser Arbeit zum Teil nach diesen Beziehungen, den sog. Drudeschen Gleichungen erfolgte, sollen diese Beziehungen hier näher beschrieben werden.

2.2. Die Bestimmung der optischen Konstanten einer isotropen Grenzflächenphase mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie

Für die Reflektivitätsänderung einer Oberfläche nach Einführen einer Grenzflächenphase ergibt sich als lineare Näherung in Termen der optischen Parameter δ_2 , n_2 und k_2 der Grenzflächenphase für senkrechte Polarisation des einfallenden Lichts

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp} = \frac{R_{123,\perp} - R_{13,\perp}}{R_{13,\perp}} = - \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\perp} (n_2^2 - k_2^2) + \beta_{\perp} n_2 k_2 - n_1^2 \quad (8)$$

mit folgenden Definitionen für $K_{\perp}$ und $\beta_{\perp}$

$$K_{\perp} = \frac{16\pi n_1 n_3 k_3}{4n_3^2 k_3^2 + (n_1^2 - n_3^2 + k_3^2)} \cos \alpha_1 \quad (9)$$

$$\beta_{\perp} = \frac{n_1^2 - n_3^2 + k_3^2}{n_3 k_3} \quad (10)$$

n_1 ist dabei der Brechungsindex des Elektrolyten, n_3 und k_3 sind die optischen Konstanten des Elektrodenmaterials, α_1 ist der Einfallswinkel des Lichts in der Phase 1.

$K_{\perp}$ und damit auch $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp}$ gehen mit dem $\cos \alpha_1$ gegen Null, $\beta_{\perp}$ ist winkelunabhängig.

Bei paralleler Polarisation des einfallenden Lichts gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel} &= \frac{R_{123,\parallel} - R_{13,\parallel}}{R_{13,\parallel}} = - \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\parallel} (\alpha_{\parallel} (n_2^2 - k_2^2) + \beta_{\parallel} n_2 k_2) \\ &+ \gamma_{\parallel} \frac{n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2} + \delta_{\parallel} \frac{n_2 k_2}{(n_2^2 + k_2^2)^2} - n_1^2 \end{aligned} \quad (11)$$

mit den Definitionen für die Konstanten

$$K_{\parallel} = K_{\perp} \frac{(n_3^2 + k_3^2)^2 - 2n_1^2 (n_3^2 - k_3^2) \sin^2 \alpha_1}{4n_3^2 k_3^2 \cos^4 \alpha_1 + ((n_3^2 - k_3^2) \cos^2 \alpha_1 - n_1^2 \sin^2 \alpha_1)^2} \quad (12)$$

$$\alpha_{\parallel} = \cos^2 \alpha_1 \quad (13)$$

$$\beta_{\parallel} = \frac{n_1^2 - (n_3^2 - k_3^2) \cos^2 \alpha_1}{n_3 k_3} - \frac{n_1^2 \sin^2 \alpha_1}{n_3 k_3} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} &\cdot \frac{(n_3^2 + k_3^2)^2 \cos^2 \alpha_1 - n_1^4 \sin^2 \alpha_1}{(n_3^2 + k_3^2)^2 - 2n_1^2 (n_3^2 - k_3^2) \sin^2 \alpha_1} \\ \gamma_{\parallel} &= n_1^4 \sin^2 \alpha_1 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\delta_{11} = - \frac{n_1^4 (n_3^2 - k_3^2) \sin^2 \alpha_1}{n_3 k_3} \quad (16)$$

$$+ \frac{n_1^2 (n_3^2 + k_3^2) \sin^2 \alpha_1}{n_3 k_3} \frac{(n_3^2 + k_3^2)^2 \cos^2 \alpha_1 - n_1^4 \sin^2 \alpha_1}{(n_3^2 + k_3^2)^2 - 2n_1^2 (n_3^2 - k_3^2) \sin^2 \alpha_1}$$

Hier sind also, anders als im Fall senkrechter Polarisations, außer K_{11} auch noch α_{11} , β_{11} , γ_{11} und δ_{11} winkelabhängig (19). Die Gleichungen (8) - (16) sind in etwas anderer Formulierung von Kolb und McIntyre angegeben worden (20).

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Anwendung der Gleichungen für $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1$ und $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{11}$ liegt darin, daß ein Referenzwert R_{13} meßbar sein muß. Der Zustand einer reinen Oberfläche ohne Zwischenschicht ist jedoch nur selten realisierbar. Im allgemeinen wird man versuchen, einen solchen Referenzzustand durch Veränderung des Potentials herzustellen. Das Resultat einer Potentialänderung von einem Referenzpotential ϵ_0 zu einem Potential ϵ ist meist die Änderung der optischen Eigenschaften der Grenzflächenphase von $n_{2,0}$ bzw. $k_{2,0}$ nach $n_2(\epsilon)$, $k_2(\epsilon)$, wobei gilt

$$n_2(\epsilon) = n_{2,0} + n_2(\epsilon) \quad (17)$$

$$k_2(\epsilon) = k_{2,0} + k_2(\epsilon) \quad (18)$$

Nimmt man den Normierungsfaktor R_{13} in Gl. (8) bzw. Gl. (11) als näherungsweise konstant an ($R_{123}(\epsilon_0) \approx R_{13} = R_0$), so wird die Reflektivitätsänderung beschrieben durch

$$\frac{R_{123}(\epsilon) - R_{123}(\epsilon_0)}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} \quad (19)$$

Diese Änderung ist dann eine Funktion der Differenzen der optischen Konstanten Δn_2 und Δk_2 . Aus der Gl.(8) und den Gln.(17) und (18) ergibt sich für senkrecht polarisiertes Licht

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_\perp = - \frac{\delta_2}{\lambda} K_\perp ((2n_{2,0} + \beta_\perp k_{2,0}) \Delta n_2 - (2k_{2,0} - \beta_\perp n_{2,0}) \Delta k_2 + (\Delta n_2^2 - \Delta k_2^2 + \beta_\perp \Delta n_2 \Delta k_2) \quad (20)$$

Für parallel polarisiertes Licht folgt aus Gl.(11) und den Gln.(17) und (18)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_\parallel = & - \frac{\delta_2}{\lambda} K_\parallel ((2\alpha_\parallel n_{2,0} + \beta_\parallel k_{2,0}) \Delta n_2 - (2\alpha_\parallel k_{2,0} - \beta_\parallel n_{2,0}) \Delta k_2 \\ & + \alpha_\parallel (\Delta n_2^2 - \Delta k_2^2) + \beta_\parallel \Delta n_2 \Delta k_2 + \\ & + \frac{\gamma_\parallel (n_{2,0} + \Delta n_2)^2 - \gamma_\parallel (k_{2,0} + \Delta k_2)^2 + \delta_\parallel (n_{2,0} + \Delta n_2) (k_{2,0} + \Delta k_2)}{((n_{2,0} + \Delta n_2)^2 + (k_{2,0} + \Delta k_2)^2)^2} \\ & - \frac{\gamma_\parallel (n_{2,0} - k_{2,0}) + \delta_\parallel n_{2,0} k_{2,0}}{(n_{2,0}^2 + k_{2,0}^2)^2} \end{aligned} \quad (21)$$

Nach den Gleichungen (20) und (21) lassen sich Δn_2 und Δk_2 durch getrennte Messungen der Reflektivitätsänderungen für senkrecht und parallel polarisiertes Licht bei Potentialänderung berechnen, wenn die Referenzwerte $n_{2,0}$ und $k_{2,0}$ und die Schichtdicke δ_2 aus anderen Messungen bekannt sind.

Für die Gleichungen (20) und (21) lassen sich unter bestimmten Bedingungen Näherungen angeben. Der Wert des Brechungsindex n_2 liegt i.a. zwischen eins und zwei und ändert sich bei Potentialänderungen nur in geringem Maße. Der Absorptionskoeffizient nimmt bei stark gefärbten

Substanzen Werte von eins und darüber an. Im allgemeinen ist jedoch der Absorptionskoeffizient kleiner als der Brechungsindex, oft ist sogar $k_2 \ll n_2$, daher ist dann auch $\Delta k_2 \ll n_2$. Für $n_{2,0}$, $k_{2,0}$, Δn_2 und Δk_2 aus den Gleichungen (17) und (18) gilt daher in vielen Fällen

$$\Delta n_2, \Delta k_2 \ll n_{2,0} \quad (22)$$

$$k_{2,0} \ll n_{2,0} \quad (23)$$

Bei Änderungen der optischen Konstanten von Farbstoffen durch Elektrochromie kann außerdem angenommen werden, daß

$$\Delta n_2 \ll n_{2,0} \quad (24)$$

$$\Delta k_2 \ll k_{2,0} \quad (25)$$

Aus den Gleichungen (20) und (21) ergeben sich unter diesen Bedingungen lineare Näherungen für die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderungen $\frac{\Delta R}{R}$ von den optischen Konstanten. Für senkrecht polarisiertes Licht erhält man aus Gl.(20) in erster Näherung

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\perp = -\frac{\delta_2}{\lambda} K_\perp ((2n_{2,0} + \beta_\perp k_{2,0}) \Delta n_2 - (2k_{2,0} - \beta_\perp n_{2,0}) \Delta k_2) \quad (26)$$

Aus Gl.(21) folgt für parallel polarisiertes Licht

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\parallel = & -\frac{\delta_2}{\lambda} K_\parallel ((2\alpha_\parallel n_{2,0} + \beta_\parallel k_{2,0} - 2\gamma \frac{n_{2,0}^3 - 3n_{2,0}k_{2,0}^2}{(n_{2,0}^2 + k_{2,0}^2)^3} - \\ & - \delta_\parallel \frac{3n_{2,0}^2 - k_{2,0}^3}{(n_{2,0}^2 + k_{2,0}^2)^3}) \Delta n_2 \\ & + (2\alpha_\parallel k_{2,0} - \beta_\parallel n_{2,0} + 2\gamma_\parallel \frac{3n_{2,0}^2 k_{2,0} - k_{2,0}^3}{(n_{2,0}^2 + k_{2,0}^2)^3} - \delta_\parallel \frac{n_{2,0}^3 - 3n_{2,0}k_{2,0}^2}{(n_{2,0}^2 + k_{2,0}^2)^3}) \Delta k_2) \end{aligned} \quad (27)$$

Nimmt man an, daß die Gln.(22) und (23) gültig sind, so sind in erster Näherung die Reflektivitätsänderungen bei Potentialänderung proportional Δn_2 und Δk_2 . Wählt man zur Untersuchung der Reflektivitätsänderungen differentielle Potentialänderungen $d\epsilon$, wie es in der Modulationsreflexionsspektroskopie der Fall ist, so erhält man aus den Gln. (8) und (11) durch Differenzieren nach dem Potential Gleichungen für den Differential - quotienten $\frac{dR}{d\epsilon}$. Mit $\delta_2 = \text{const.}$, $n_2 = n_2(\epsilon)$ und $k_2 = k_2(\epsilon)$ ergibt sich für senkrecht polarisiertes Licht aus Gl.(8)

$$\frac{1}{R_{O,\perp}} \frac{dR_{\perp}}{d\epsilon} = - \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\perp} ((2n_2 + \beta_{\perp} k_2) \frac{dn_2}{d\epsilon} - (2k_2 - \beta_{\perp} k_2) \frac{dk_2}{d\epsilon}) \quad (28)$$

Auch hierbei wird $R_{123}(\epsilon=0) \approx R_{13} \approx R_O$ angenommen. Für parallel polarisiertes Licht folgt aus Gl.(11)

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_{O,\parallel}} \frac{dR_{\parallel}}{d\epsilon} = & - \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\parallel} ((2\alpha_{\parallel} n_2 + \beta_{\parallel} k_2 - 2\gamma_{\parallel} \frac{n_2^3 - 3n_2 k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^3} \\ & - \delta_{\parallel} \frac{3n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^3}) \frac{dn_2}{d\epsilon} \\ & + (2\alpha_{\parallel} k_2 - \beta_{\parallel} n_2 + 2\gamma_{\parallel} \frac{3n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^3} - \delta_{\parallel} \frac{n_2^3 - 3n_2 k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^3}) \frac{dk_2}{d\epsilon} \end{aligned} \quad (29)$$

Der Differentialquotient $\frac{dR}{d\epsilon}$, dessen Abhängigkeit von den optischen Parametern der Grenzflächenphase durch die Gln.(28) und (29) beschrieben wird, wird bei der Modulations - reflexionsspektroskopie gemessen (18). Exakte Werte liefert die Modulationsreflexionsspektroskopie allerdings nur in dem Idealfall, wenn die Amplitrude der Potentialmodulation klein genug ist, daß näherungsweise ein linearer Zusammen - hang zwischen den Änderungen der optischen Konstanten und

und der Potentialänderung besteht.

Setzt man für den Fall optisch anisotroper Schichten

$$n_{2,x} = n_{2,x}^0 + \Delta n_{2,x} \quad (30)$$

$$n_{2,z} = n_{2,z}^0 + \Delta n_{2,z} \quad (31)$$

$$k_{2,x} = k_{2,x}^0 + \Delta k_{2,x} \quad (32)$$

$$k_{2,z} = k_{2,z}^0 + \Delta k_{2,z} \quad (33)$$

so lassen sich die Gleichungen angeben, die die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung $\frac{\Delta R}{R_0}$ von den optischen Konstanten einer anisotropen Grenzfläche beschreiben:

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_\perp = -\frac{\delta_2}{\lambda} K_\perp ((2n_{2,x}^0 + \beta_\perp k_{2,x}^0) \Delta n_{2,x} - (2k_{2,x}^0 - \beta_\perp n_{2,x}^0) \Delta k_{2,x}) \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_\parallel = & -\frac{\delta_2}{\lambda} K_\parallel ((2\alpha_\parallel n_{2,x}^0 + \beta_\parallel k_{2,x}^0) \Delta n_{2,x} + (2\alpha_\parallel k_{2,x}^0 - \beta_\parallel n_{2,x}^0) \Delta k_{2,x}) - (2\gamma_\parallel \frac{n_{2,z}^3 - 3n_{2,z}^0 k_{2,z}^2}{(n_{2,z}^2 + k_{2,z}^2)^3} \\ & + \delta_\parallel \frac{3n_{2,z}^2 k_{2,z}^0 - k_{2,z}^3}{(n_{2,z}^2 + k_{2,z}^2)^3}) \Delta n_{2,z} \\ & - (2\gamma_\parallel \frac{3n_{2,z}^2 k_{2,z}^0 - k_{2,z}^3}{(n_{2,z}^2 + k_{2,z}^2)^3} + \delta_\parallel \frac{n_{2,z}^3 - 3n_{2,z}^0 k_{2,z}^2}{(n_{2,z}^2 + k_{2,z}^2)^3}) \Delta k_{2,z} \end{aligned} \quad (35)$$

2.3. Die Abhängigkeit der Reflektivität vom Bedeckungsgrad

Wichtigster Parameter der Adsorption ist der Bedeckungsgrad; eine Änderung des Bedeckungsgrades θ mit dem Potential ist der häufigste Grund für eine Änderung der optischen Eigenschaften der Grenzflächenphase und somit für die Reflektivitätsänderung. Nach (19) gilt für die Potentialabhängigkeit der optischen Konstanten für den Fall einer Änderung des Bedeckungsgrades bei Potentialmodulation

$$\frac{d\Delta k_2}{d\epsilon} = \Delta k_{ad} \left(\frac{d\theta}{d\epsilon} \right) \quad (36)$$

$$\frac{d\Delta n_2}{d\epsilon} = \Delta n_{ad} \left(\frac{d\theta}{d\epsilon} \right) \quad (37)$$

Δk_{ad} und Δn_{ad} sind dabei die Differenzen der optischen Konstanten zwischen dem Zustand vollständiger Bedeckung und dem Zustand bei einem Potential, bei dem der Bedeckungsgrad Null ist:

$$\Delta k_{ad} = k_{2,ad} - k_{2,o} \quad (38)$$

$$\Delta n_{ad} = n_{2,ad} - n_{2,o} \quad (39)$$

sodaß in erster Näherung die Reflektivitätsänderung bei Änderung des Bedeckungsgrades durch Potentialmodulation beschrieben werden kann durch

$$\frac{1}{R_o} \frac{dR}{d\epsilon} = - A \frac{d\theta}{d\epsilon} \quad (40)$$

Hier ist die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung von der Polarisierung des Lichts in der Konstanten A zusammengefasst, die für senkrechte und parallele Polarisierung wie folgt definiert ist (19):

$$A_{\perp} = \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\perp} n_{2,0} (2\Delta n_{ad} + \beta_{\perp} \Delta k_{ad}) \quad (41)$$

$$A_{\parallel} = \frac{\delta_2}{\lambda} K_{\parallel} n_{2,0} \left(2 \left(\alpha_{\parallel} - \frac{\gamma_{\parallel}}{n_{2,0}^4} \right) \Delta n_{ad} + \left(\beta_{\parallel} + \frac{\delta_{\parallel}}{n_{2,0}^4} \right) \Delta k_{ad} \right) \quad (42)$$

Diese Definitionen enthalten die Näherungen

$$\begin{aligned} \Delta n_{ad} &<< n_0 \\ \Delta k_{ad} &<< k_0 \\ k_0 &<< n_0 \end{aligned} \quad (43)$$

3. Die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von einem äußeren elektrischen Feld - Elektrochromie

3.1. Zum Begriff "Elektrochromie"

Der Begriff "Elektrochromie" wurde zunächst für alle Änderungen von optischen Eigenschaften verwendet, die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufen wurden. Für einen Teil dieser Phänomene, nämlich die Aufspaltung von Spektrallinien von Atomen und kleinen Molekülen in der Gasphase, ist inzwischen die Bezeichnung "Stark - Effekt" gebräuchlich geworden. Die heute als Elektrochromie bezeichneten Erscheinungen sind daher mit dem Stark - Effekt verwandt, haben aber wegen des unterschiedlichen behandelten Substrates eine eigene Bedeutung. Nach Platt (21) werden die Änderungen von Absorptions - und Emissionsspektren von Molekülen in kondensierten Phasen durch ein äußeres elektrisches Feld so bezeichnet.

Objekte von Elektrochromiemessungen sind die Bandenspektren relativ großer Moleküle in Lösung oder im kristallinen Zustand. Bisher wurden vorwiegend UV - und visible - Spektren auf diese Weise behandelt. Die durch experimentell mögliche Feldstärken erreichbaren Änderungen der optischen Eigenschaften sind nicht direkt als Farbänderung sichtbar. Sie können aber zur Ermittlung von Moleküleigenschaften wie der absoluten Richtung des Übergangsmoments, der Dipolmomente und der Polarisierbarkeiten angeregter Zustände herangezogen werden (22). Ein Spezialfall der Elektrochromie ist die Solvatochromie, d.h. die Farbverschiebung, die eine Substanz beim Lösen in einem Lösungsmittel erleidet. Dieser Effekt wird als "intrinsic electrochromism"

im Reaktionsfeld (s.u.) des Lösungsmittels gedeutet.

3.2. Grundlegende Beziehungen der Elektrochromie

3.2.1. Freie Moleküle im elektrischen Feld

Wird ein äußeres elektrisches Feld mit der Feldstärke $\vec{F}$ an frei bewegliche Moleküle angelegt, so sind zunächst zwei Wirkungen des Feldes auf die Moleküle festzustellen:

1. Die Wirkung auf permanente Dipole mit dem Dipolmoment μ_1 , deren potentielle Energie im äußeren Feld durch Ausrichtung verändert wird,
2. die Änderung des Dipolmoments μ als Folge der Polarisierbarkeit α der Moleküle unter Bildung eines induzierten Dipolmoments $\alpha \cdot \vec{F}$.

Diese Effekte werden auch als Effekte erster und zweiter Ordnung bezeichnet.

Die Dipolorientierung hat zwei Folgen:

- I. Durch die orientierende Wirkung des Feldes entsteht Dichroismus, weil die optischen Eigenschaften jetzt richtungsabhängig sind.
- II. Der Extinktionskoeffizient ϵ wird im Feld verändert, da der Winkel γ zwischen dem elektrischen Vektor des eingestrahlten (polarisierten) Lichts und dem Übergangsmoment des Teilchens durch die Orientierung verändert wird nach

$$\epsilon = \epsilon_{\parallel} \cdot \cos^2 \gamma$$

$\epsilon_{\parallel}$ ist der Extinktionskoeffizient eines Moleküls, dessen Übergangsmoment parallel zum elektrischen Vektor des absorbierten Lichts steht.

Die gesamte Energieänderung ΔE_i ist aus den Effekten erster und zweiter Ordnung zusammengesetzt und wird beschrieben durch

$$\Delta E_i = - \vec{F} \cdot \vec{\mu} - \frac{1}{2} \vec{F} \cdot \Sigma \frac{2\mu_{ik}\mu_{ki}}{E_k^0 - E_i^0} \cdot \vec{F} \quad (44)$$

Darin bedeutet $\Sigma \frac{2\mu_{ik}\mu_{ki}}{E_k^0 - E_i^0}$ den Tensor der Polarisierbarkeit.

Sind darin die Zustände i und k identisch, so gibt die Gleichung (44) die Dipolenergie eines Teilchens im Zustand i im Feld an.

Eine weitere Folge des Einwirkens eines elektrischen Feldes ist der Bandenverschiebungseffekt. Er beruht auf der unterschiedlichen Veränderung der potentiellen Energien eines Dipols im Grund- und Anregungszustand in einem äußeren elektrischen Feld. Die Verschiebung der potentiellen Energien ΔE_g und ΔE_a für den Grund- und Anregungszustand sind - den unterschiedlichen Dipolmomenten in beiden Zuständen entsprechend - verschieden, sodaß sich der Abstand der beiden Energieniveaus voneinander ändert. Die Folge davon ist eine Veränderung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Absorption:

$$\Delta \tilde{\nu} = -\frac{1}{hc} (\Delta E_g - \Delta E_a) \quad (45)$$

Bei $i \neq k$ beschreibt Gl. (44) das skalare Produkt aus Übergangsmoment und Feldstärke. Die Veränderung des Übergangsmoments im elektrischen Feld beruht auf einer Deformation des Kerngerüsts und der Elektronenwolken eines Moleküls im Feld. Daraus resultiert eine Veränderung der Molekülwellenfunktionen ψ_g und ψ_a des Grund- und

Anregungszustandes. Das Übergangsmoment zwischen beiden Zuständen wird beschrieben durch

$$\mu_{ga} = \int \Psi_g \sum_m e_m r_m \Psi_a d\tau \quad (46)$$

e_m und r_m sind Ladung und Ortsvektor des m -ten Teilchens im Molekül; die Integration muß dabei über die Koordinaten aller Teilchen über den Raum τ durchgeführt werden. Das Quadrat des Übergangsmoments hängt nach

$$\int_{g \rightarrow a} \frac{\epsilon}{V} dV = \frac{8\pi^3 N_1}{2.3nhc} \mu_{ga}^2 \cos^2 \gamma \quad (47)$$

mit dem dekadischen Extinktionskoeffizienten zusammen. $\tilde{\nu}$ ist die Wellenzahl der Absorption, N_1 die Loschmidtsche Zahl, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums, h die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Effekten - Dipol - orientierungseffekt, Bandenverschiebungseffekt und Feldabhängigkeit des Übergangsmoments - tritt eine Aufhebung der Entartung der Elektronenzustände im elektrischen Feld auf. Dies äußert sich in einer Linienaufspaltung bei Lichteinwirkung und wird als "Stark - Effekt" bezeichnet. Es läßt sich jedoch zeigen (25), daß bei großen Molekülen mit Banden - spektren die Abstände der Energieniveaus zu klein sind um zu Veränderungen in einem Bandenspektrum zu führen, sodaß der Stark - Effekt bei großen Molekülen sich bei Elektrochromie nicht bemerkbar macht.

3.2.2. Moleküle in Lösung

Auf Moleküle in kondensierten Phasen wirken grundsätzlich die gleichen Kräfte bei Anlegen eines elektrischen Feldes wie auf Moleküle in der Gasphase. Die erhaltenen Effekte werden jedoch durch die beträchtlichen Wechselwirkungen der Moleküle mit ihrer Umgebung verändert. Im Folgenden sollen die Einschränkungen behandelt werden, die sich aus der Tatsache der Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel ergeben.

Eine Schwierigkeit entsteht dadurch, daß am Ort des Moleküls ein Feld anderer Stärke als das äußere Feld wirkt.

In unpolaren Lösungsmitteln setzt man für das innere Feld das Lorentz - Feld (25,26)

$$\vec{F} = \frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \vec{F}_O \quad (48)$$

$\vec{F}$ bedeutet darin das Lorentz - Feld, ϵ_{DK} die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und $\vec{F}_O$ das äußere Feld.

Das Lorentz - Feld wirkt allerdings nur in dem Spezialfall allein auf den Moleküldipol, wenn die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels diejenige des gelösten Stoffes aufhebt. Diese Annahme ist aber meist nur näherungsweise erfüllt.

Zur Beschreibung des inneren Feldes beginnt Liptay (24) den Argumenten von Onsager entsprechend mit der Betrachtung eines allgemeinen Hohlraumes im Lösungsmittel, in dem das äußere Feld $\vec{F}_O$ ein ihm proportionales Feld $\vec{F}$ aufbaut:

$$\vec{F} = f \cdot \vec{F}_O \quad (49)$$

Dieses Feld wird als homogen angenommen. Für einen kugelförmigen Hohlraum hat der Faktor f_e nach Böttcher (28) den Wert

$$f_e = \frac{3\epsilon_{DK}}{2\epsilon_{DK} + 1} \quad (50)$$

Wird ein gelöstes Molekül in diesen Hohlraum gebracht, so wirkt darauf das Feld der gesamten Stärke

$$\vec{F}_{ges} = \vec{F} + \vec{F}_{re} \quad (51)$$

Die gesamte Feldstärke wird als aus dem inneren Feld $\vec{F}$ und dem Reaktionsfeld $\vec{F}_{re}$ zusammengesetzt betrachtet. Das Reaktionsfeld wird als homogen und dem effektiven Dipolmoment proportional angenommen. Für einen kugelförmigen Hohlraum mit dem Radius a gilt nach Böttcher für die Feldstärke des Reaktionsfeldes

$$\vec{F}_{re} = a^3 \frac{2\epsilon_{DK} - 1}{2\epsilon_{DK} + 1} \vec{\mu}' \quad (52)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß das effektive Dipolmoment $\vec{\mu}'$ noch von dem im elektrischen Feld veränderten Tensor der Polarisierbarkeit abhängt:

$$\vec{\mu}' = \vec{\mu} + \alpha \vec{F}_{re} \quad (53)$$

Die alleinige Anwendung des Lorentz - Feldes führt zu falschen Werten bei der Berechnung der molekularen Größen. Labhart (22) definiert Korrekturfaktoren, mit Hilfe derer er die Eigenschaften der isolierten Moleküle zu denen in Lösung korreliert.

Die oben ausgeführte Theorie bezieht sich auf Absorptionsänderungen im elektrischen Feld. Sie kann für elektrisch induzierte Polarisierung (elektrisch

induzierter Dichroismus) und für Bandenverschiebung bei Fluoreszenzmessung modifiziert werden (30).

Bei Anwendung viskoser Lösungsmittel ist zu berücksichtigen, daß die Langevin - Verteilung der Dipolorientierung nicht während der Lebensdauer des angeregten Zustandes erreicht wird (30,31).

3.2.3. Elektrochromie in festen Schichten

Auch im Fall der Elektrochromie in festen Schichten wirkt auf das Molekül eine Feldstärke, die gemäß den im vorigen Kapitel dargestellten Beziehungen vom äußeren Feld abhängig ist. Hier verschieben sich jedoch die Anteile der drei Feldwirkungen - Dipolorientierungseffekt, Bandenverschiebungseffekt und Feldabhängigkeit des Übergangsmoments - am gesamten beobachteten Effekt. Der Dipolorientierungseffekt braucht nicht berücksichtigt zu werden, da in festen Schichten das vom Feld auf die Moleküle ausgeübte nicht zu einer merklichen Orientierung der Moleküle ausreicht. Die Feldabhängigkeit des Übergangsmoments braucht ebenfalls nicht berücksichtigt zu werden, da nach einer Symmetriebetrachtung von Labhart (25) die Änderung $\Delta \epsilon$ des Absorptionskoeffizienten durch Mittelung verschwindet, wenn die Orientierung der Moleküle symmetrisch um die (zum Feld senkrechte) Schichtebene verteilt ist. Dies gilt in erster Näherung auch für nicht symmetrische Moleküle.

Die Feldabhängigkeit des Übergangsmoments kann auch dann verschwinden, wenn das Übergangsmoment senkrecht zum Feld orientiert ist (z.B. Rhodamin B in Adsorptionsschichten). Bei diesen Molekülen liegt zwar eine bestimmte Orientierung innerhalb der Adsorptionsschicht vor, jedoch ist die Orientierung so, daß das Übergangsmoment senkrecht zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes steht (29) und das Feld somit keinen Einfluß auf das Übergangsmoment hat. Der gesamte Elektrochromieeffekt wird dann durch die Änderung der potentiellen Energie des Moleküls im Grund- und Anregungszustand durch das äußere Feld hervorgerufen. Der Bandenverschiebungseffekt soll daher hier noch

einmal im Hinblick auf die Elektrochromie in festen Schichten dargestellt werden.

Werden die Energien E_g und E_a im Grund - und Anregungs - zustand beschrieben durch

$$\begin{aligned} E_g &= E_g^0 - \vec{\mu}_g \vec{F} - \frac{1}{2} \alpha_g \vec{F}^2 \\ E_a &= E_a^0 - \vec{\mu}_a \vec{F} - \frac{1}{2} \alpha_a \vec{F}^2 \end{aligned} \quad (54)$$

(darin bedeuten E_g^0 und E_a^0 die Energien der unpolarisierten Moleküle im Grund - und Anregungszustand, $\vec{\mu}_g \vec{F}$, $\vec{\mu}_a \vec{F}$ die skalaren Produkte aus den permanenten Dipolmomenten $\vec{\mu}_g$ und $\vec{\mu}_a$ und der Feldstärke $\vec{F}$ und α_g und α_a die Tensoren der Polarisierbarkeiten im Grund - und Anregungszustand)

so ist die Absorptionsenergie $h\nu$ in Anwesenheit eines elektrischen Feldes

$$h\nu = E_a - E_g = E_a^0 - E_g^0 - (\vec{\mu}_a - \vec{\mu}_g) \vec{F} - \frac{1}{2} (\alpha_a - \alpha_g) \vec{F}^2 \quad (55)$$

Für die Moleküle in den Bezugszuständen E_g^0 und E_a^0 wurden Orientierungen von $\angle = 90^\circ$ gewählt, sodaß das Feld in diesem Zustand keinen Arbeitsbeitrag zu der Ladungsverschiebung im Molekül leistet, die mit der Änderung des Dipolmoments bei Anregung verbunden ist. Die Differenz der Bezugsenergien ist daher feldunabhängig und gleich der Absorptionsenergie ohne Feld:

$$h\nu^0 = E_a^0 - E_g^0 \quad (56)$$

Damit wird die Differenz der Absorptionsenergien mit und ohne Feld

$$h\nu - h\nu^0 = h\Delta\nu = - |\vec{\mu}_a - \vec{\mu}_g| \vec{F} \cos \angle - \frac{1}{2} (\alpha_a - \alpha_g) \vec{F}^2 \quad (57)$$

Ist der Winkel zwischen der vektoriellen Dipolmomentänderung und dem äußeren Feld. Das Dipolmoment eines Moleküls kann nach Labhart über die verschiedenen Schwingungszustände als annähernd konstant angenommen werden. Mithin ist auch die Dipolmomentdifferenz $\vec{\mu}_a - \vec{\mu}_g$ zwischen dem Anregungs- und Grundzustand innerhalb einer Absorptionsbande, die einem Elektronenübergang entspricht, konstant. Entsprechendes gilt für die Differenz der Polarisierbarkeiten $\alpha_a - \alpha_g$. Demnach wird durch ein elektrisches Feld die gesamte Bande um einen Betrag $\Delta\nu$ auf der Frequenzskala verschoben. Nun liegt auf Grund der Verschiebung an der Stelle ν ein Wert $\epsilon(\nu)$, der vor der Verschiebung an der Stelle $\nu - \Delta\nu$ lag. Die feldbedingte Funktionsänderung $\Delta\epsilon$ an der Stelle ν erhält man nach Reich (29) durch Reihenentwicklung:

$$\Delta\epsilon = \frac{\partial\epsilon}{\partial\nu}(-\Delta\nu) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\epsilon}{\partial\nu^2} (-\Delta\nu)^2 + \dots \quad (58)$$

Da die Verschiebung $\Delta\nu$ klein gegenüber der Halbwertsbreite der Bande ist, kann die Reihe nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden.

Entsprechend der Gl. (47) muß eigentlich die Funktion $\frac{\epsilon}{\nu}(\nu)$ betrachtet werden, da diese dem differentiellen Übergangsmomentquadrat proportional ist. Gleichung (58) würde somit verändert zu

$$\Delta\frac{\epsilon}{\nu} = \frac{\partial(\frac{\epsilon}{\nu})}{\partial\nu} (-\Delta\nu) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\frac{\epsilon}{\nu})}{\partial\nu^2} (-\Delta\nu)^2 \quad (59)$$

Die direkt messbare Größe ist die Differenz des Extinktionskoeffizienten mit und ohne Feld:

$$\Delta\epsilon = \Delta\frac{\epsilon}{\nu} \nu \quad (60)$$

Ausdifferenzieren von Gl.(59) und Einsetzen in Gl.(60) ergibt

$$\Delta \epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} - \frac{\epsilon}{\nu} \right) (-\Delta \epsilon) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2} - \frac{2}{\nu} \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} + \frac{2\epsilon}{\nu^2} \right) (-\Delta \epsilon)^2 \quad (61)$$

Kann man innerhalb der Messfehler annehmen, daß

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon}{\nu} &<< \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} \\ \text{und} \quad \frac{2}{\nu} \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} &<< \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2}, \end{aligned}$$

so kann die übersichtlichere Gl.(58) anstelle von (61) angewendet werden. Ob diese Näherungen zulässig ist, kann aus den gemessenen Absorptionskurven und deren Ableitungen entnommen werden. Nach Reich (29) sind für Messungen an Rhodamin B die Verhältnisse der Maximalwerte

$$\begin{aligned} \left| \frac{\epsilon}{\nu} \right| : \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} \right| &= 1:17 \\ \text{und} \quad \left| \frac{2}{\nu} \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} \right| : \left| \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2} \right| &= 1:39 \end{aligned}$$

Die Größe der Bandenverschiebung hängt nach Gl.(57) von der Orientierung im Feld ab. Für eine bestimmte Orientierung erhält man aus den Gln.(57) und (59) bzw. (61)

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta \mu \cos \mathcal{J}}{hc} \mp \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \alpha}{hc} \mp^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu} + \frac{1}{2} \frac{(\Delta \mu)^2 \cos^2 \mathcal{J}}{h^2 c^2} \mp^2 \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2} \quad (62)$$

Auch hier wurde die Reihe nach dem quadratischen Glied abgebrochen und $\Delta \alpha^2$ gegen α vernachlässigt.

An Hand von Gl.(62) können die verschiedenen Elektro - chromieeffekte diskutiert werden. Bei Molekülen in Lösung resultiert nach Liptay (32) auch aus dem ersten, in $\vec{F}$ linearen Glied der Gleichung eine quadratische Abhängigkeit der Absorption von der Feldstärke. Die Verteilung der Dipole in Lösung gehorcht im elektrischen Feld dem Boltzmannschen e - Satz, wobei der Mittelwert von $\cos\vartheta$ näherungsweise $\frac{\vec{\mu}_g \cdot \vec{F}}{kT}$ wird. Dieser Faktor erzeugt aus dem linearen Glied eine quadratische Abhängigkeit von $\vec{F}$. Eine lineare Abhängigkeit ist daher in Lösung nicht zu erwarten.

In festen Schichten entfällt die Möglichkeit der Dipolorientierung im Feld. Liegt aber eine Vorzugsorientierung in der Schicht vor, so überwiegt bei der Mittelwertbildung das erste Glied von Gl.(62). Die gemessene Absorptionsänderung ist dann proportional der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums und proportional der Feldstärke.

Bei symmetrisch zur Schichtebene orientierten Molekülen fällt das lineare Glied bei Mittelwertbildung weg, da einer Absorptionszunahme des einen Teils der Moleküle eine Absorptionsabnahme des anderen Teils gegenübersteht. Auch in diesem Fall macht sich eine Änderung des Dipolmoments über das dritte Glied von Gl.(62) bemerkbar. Dies bedeutet, daß zwei symmetrisch zur Schichtebene orientierte Moleküle zwar eine Verschiebung der Absorptionsbanden um $\Delta\epsilon$ in entgegengesetzte Richtungen erfahren, daß diese Verschiebungen sich aber nur dort aufheben, wo die Kurve $\epsilon(\nu)$ annähernd gerade ist, d.h. wo

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2} = 0$$

ist. Wo die Kurve gekrümmt ist, verschieben sich die

Absorptionsbanden um unterschiedliche Beträge. Das Mittel aus den Änderungen ist dann verschieden von Null:

$$\overline{\Delta \epsilon} = \frac{\Delta \epsilon_1 + \Delta \epsilon_2}{2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \nu^2} (\Delta \nu)^2$$

Die Einzelspektren der Moleküle werden in entgegen - gesetzte Richtungen verschoben. Die gemessenen Absorptionsbanden werden also im Maximum niedriger und breiter. Man bezeichnet daher den aus dem dritten Glied von Gl.(62) entstehenden Effekt auch als Bandenverbreiterungseffekt.

Das zweite Glied von Gl.(62) hängt ebenfalls von der Orientierung der Moleküle ab, da Größe und Richtung des induzierten Dipolmoments $\alpha \vec{F}$ für ein nicht isotropes Molekül von seiner Orientierung im Feld abhängen. Das skalare Produkt aus dem induzierten Dipolmoment und der Feldstärke $\alpha \vec{F}^2$ muß aber für jede Orientierung des Moleküls positiv sein, da ein induziertes Dipol - moment keine Komponente mit entgegengesetzter Richtung zum elektrischen Feld haben kann. Da man annehmen kann, daß das induzierte Dipolmoment im Grund - und Anregungs - zustand etwa die gleiche Richtung hat, so hat das Produkt $\Delta \alpha \vec{F}^2$ für alle Orientierungen das gleiche Vor - zeichen (im Gegensatz zu $\Delta \mu \vec{F} \cos \psi$). Die Absorptionsbande wird daher für alle Moleküle in die gleiche Richtung verschoben werden. Das zweite Glied der Gl.(62) kann im Gegensatz zum ersten nicht durch Mittelwertbildung wegfallen. Die durch das zweite Glied entstehenden Änderungen treten bei Molekülen mit starker Änderung der Polarisierbarkeit und nur schwacher Änderung des permanenten Dipolmoments in den Vordergrund. Die Absorptionsänderungen sind dann proportional dem Quadrat der Feldstärke und der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums.

3.2.4. Elektrochromie in Adsorptionsschichten

Liegen die betrachteten Moleküle in einer Grenzflächenphase vor, so sind sie besonderen energetischen Bedingungen unterworfen, da die Moleküle außer mit den nächsten Nachbarn noch mit der angrenzenden Phase in Wechselwirkung treten. Dies führt zu einer bestimmten Orientierung, die im Fall von aromatischen Systemen so ist, daß die π - Elektronensysteme maximal mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten können (66,67). Die Moleküle liegen "flach" auf der Oberfläche. Man kann über diese Moleküle folgende Aussagen machen, die für das Elektrochromieverhalten von Bedeutung sind:

1. Die Geometrie der Moleküle sowie deren chemischer Aufbau führen zu einer flachen Orientierung der Moleküle in der Adsorptionsschicht.
2. Das elektrische Feld hat im Fall der flach auf der Oberfläche liegenden Moleküle keinen Einfluss auf die Orientierung (insofern liegen hier ähnliche Verhältnisse wie in festen Schichten vor).
3. Liegt bei ausgedehnten kondensierten Ringsystemen das Übergangsmoment in der Ebene des Ringsystems, so steht das Übergangsmoment immer senkrecht zum äußeren elektrischen Feld.

An Hand von Gl.(62) lassen sich so Aussagen über die zu erwartenden Elektrochromieeffekte von solchen Molekülen im adsorbierten Zustand machen. Da diese Aussagen an die strukturellen Voraussetzungen der Moleküle gebunden sind, sollen sie bei der Behandlung der Messungen mit dargestellt werden.

Zur Untersuchung des Elektrochromieverhaltens von adsorbierten Molekülen bietet sich nun die eingangs erwähnte elektrochemische Methode an. Zusätzlich zu den Vorteilen dieser Methode - leichte Herstellbarkeit der elektrochromieerzeugenden Schichten, hohe Feldstärke in der elektrochemischen Doppelschicht, Möglichkeit der Variation der Feldstärke durch Potentialmodulation sowie gute meßtechnische Erfassbarkeit der Effekte - können nun die Kriterien für Elektrochromie angewendet werden, die die Gl.(62) bietet.

Substanzen, deren Elektrochromieverhalten untersucht werden sollte, mussten folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Die Substanz muß an der Elektrode adsorbieren.
2. Es muß ein Potentialbereich zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Oxidschichtbildung existieren, in dem die Substanz nicht an elektrochemischen Umsetzungen teilnimmt und nicht desorbiert.
3. Die optischen Konstanten, besonders der Absorptionskoeffizient, müssen in zugänglichen Spektralbereichen hinreichend genau meßbar sein.
4. Die Änderungen der optischen Konstanten bei Anlegen eines elektrischen Feldes müssen meßbare Effekte liefern.

Potentialabhängige Reflektivitätsänderungen wurden bei einigen Farbstoffen festgestellt. Dies waren Methylenblau, Thionin, Rhodamin B und Pikrinsäure. Davon wurden die letzten beiden Substanzen eingehender untersucht. Die Auswertung soll die Abhängigkeit der optischen Konstanten, insbesondere des Absorptions -

koeffizienten, der adsorbierten Moleküle vom elektrischen Feld ergeben. Die Kenntnis dieser Abhängigkeit soll es ermöglichen, aus reflexionsoptischen Daten Hinweise auf die Feldstärke zu erlangen.

4. Meßanordnung zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Reflektivitätsmodulation und Durchführung der Messungen

4.1. Die Meßzelle

Die Messungen an Pikrinsäure wurden in der in Abb.1 dargestellten Zelle durchgeführt. Sie bestand aus

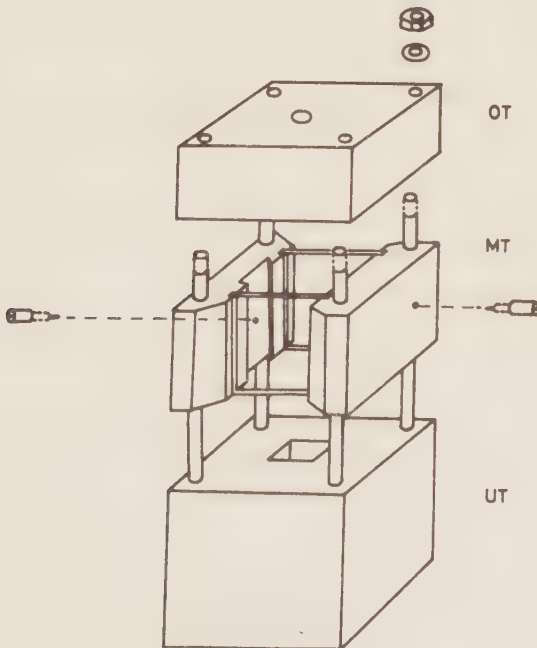


Abb.1 Meßzelle zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Reflektivitätsmodulation bei Pikrinsäure

einem Unterteil UT aus PVC, in dessen Ecken vier Führungsstifte aus V4A - Stahl zur Montage der anderen Zellenbestandteile angebracht waren. An das Unterteil schloß sich ein Mittelteil MT an, welches aus zwei PVC - Seitenteilen mit den Halterungen für die Meß - und Gegenelektrode bestand. Die Halterungen bestanden aus Schwalbenschwanzführungen, deren Grundfläche je eine Bohrung mit Gewinde enthielt. Durch die Bohrungen konnten V4A - Stifte geführt werden, deren Enden mit Federn gegen die Elektrode gedrückt wurden und so den elektrischen Kontakt herstellten. Die PVC - Seitenteile waren durch zwei Quarzglasfenster (Herasil von Fa. Heraeus) verbunden. Das Oberteil OT der Zelle bestand aus einem PVC - Block, der Bohrungen für die Bezugselektrode und die Stickstoffspülung sowie einen Gasauslaß enthielt. Alle PVC - Teile enthielten vier Bohrungen an den Ecken, mittels derer sie auf die Führungsstifte geschoben werden konnten. Zwischen den PVC - Teilen befanden sich Dichtungen aus Silicon - kautschuk, die in entsprechende Nuten in den PVC - Teilen eingepreßt waren. Nach dem Zusammensetzen wurde mit Hilfe der Führungsstifte, die am oberen Ende ein Gewinde trugen, die Zelle mit vier Muttern flüssigkeits - dicht verschraubt.

Als Meßelektrode diente ein kompakter Platinblock. Dieser war so geformt, daß er in die Schwalbenschwanz - führung des Mittelteils der Meßzelle passte, der der Gegenelektrode gegenüber lag. Die Vorderfläche der Meßelektrode (Abb.2) stand nach Einsetzen in die Zelle ca. 1 mm in das Zellinnere vor. Auf der Rückseite konnte durch die Bohrung im PVC - Seitenteil wie bei der Gegenelektrode der elektrische Kontakt hergestellt werden.

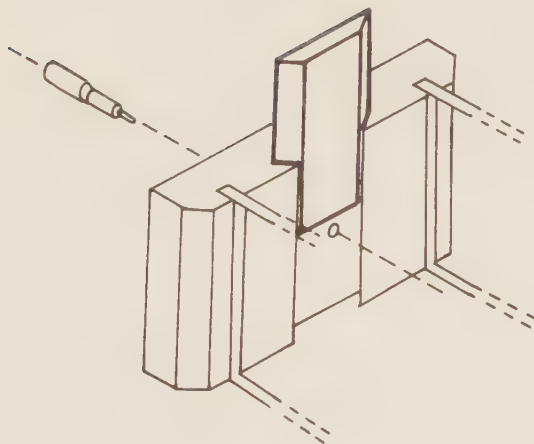


Abb. 2 Meßelektrode

Die Gegenelektrode bestand aus einem 0.15 mm dicken Platinblech von 2 x 2 cm Größe. An einer Seite des quadratischen Blechs befand sich eine 8 mm lange und 2 mm breite Zunge aus dem gleichen Material. Das Platinblech wurde auf einen PVC - Block der Abmessungen 28 x 20 x 5 mm geklebt, auf dessen Rückseite der zur Schwalbenschwanzführung passende Einsatz 3 mm überstand. Als Klebstoff wurde ein Zweikomponenten - kleber (Araldit der Ciba AG) benutzt. Die Zunge aus Platinblech wurde um den PVC - Block herumgeführt, sodaß auf dessen Rückseite der elektrische Kontakt hergestellt werden konnte. Um die Stromdichte an der Gegenelektrode möglichst gering zu halten, wurde diese

platiniiert. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE, $E_{\text{sce}} = +250 \text{ mV}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode NHE).

4.2. Die elektrische Meßanordnung

Es wurde eine potentiostatische Meßanordnung verwendet (Abb. 3). Als Potentiostat POT diente ein

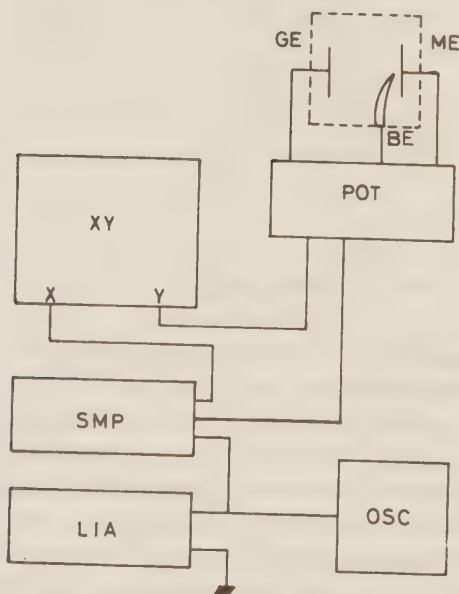


Abb.3 Elektrische Meßanordnung

Jaissle Potentiostat 300 R. Die Sollspannungsquelle SMP bestand aus einem Wenking Scanning Potentiometer SMP72, dessen Ausgangsspannung moduliert wurde. Das Potential eines parallel dazu liegenden, nicht modulierten Ausgangs wurde als Sollspannung auf den X - Eingang eines XY - Schreibers 7004B von Hewlett Packard gegeben. Die sinusförmige Modulationsspannung wurde dem Referenzkanal des Lock - in - Verstärkers LIA (s.u.) entnommen und konnte auf dem Schirm eines Zweistrahloszillografen OSC Tektronix 7704A beobachtet werden. Die Modulation der Sollspannung führte zu einer gleich großen Modulation des Elektrodenpotentials und damit auch zu einer Modulation der Intensität des von der Elektrode reflektierten Lichts. Die Größe der Intensitätsmodulation war von dem Potentialwert abhängig, um den die Modulation erfolgte, sowie von der Modulationsamplitude und einigen nicht - elektro - chemischen Parametern wie der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und der Konzentration des Farbstoffs in der Lösung.

4.3. Die optische Meßanordnung

Als Lichtquelle L der optischen Anordnung (Abb. 4) diente eine 150 W - Xenonhochdrucklampe von Osram.

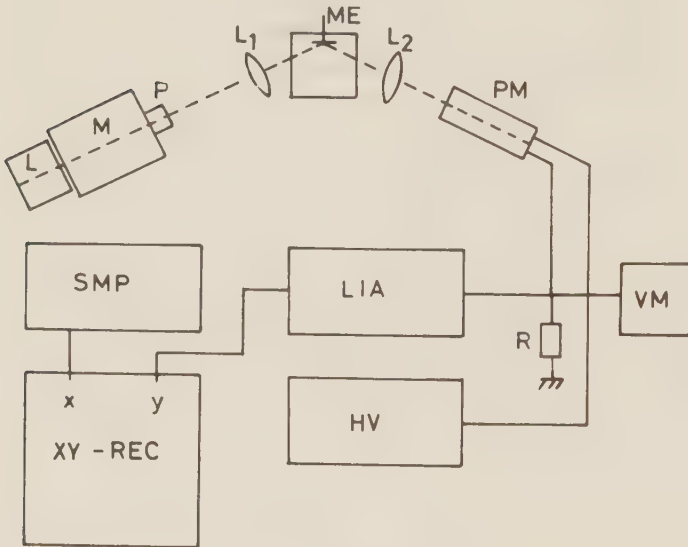


Abb. 4 Optische Meßanordnung

Die Stromversorgung der Lampe erfolgte durch ein Transistornetzgerät TNx - 150 der Firma Heinzinger, an dem die Betriebsbedingungen der Lampe auf 7.5 A und 20 V eingestellt wurden. Die Lampe war im Lampengehäuse eines Geradsicht - Spiegelmonochromators M der Firma Leitz mittels einer Spezialfassung für Xenonlampen montiert. Die am Austrittsspalt des

Monochromators eingestellte Spaltbreite ergab eine spektrale Bandbreite von $\Delta\lambda = 4 \text{ nm}$ bei der zunächst verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$. Das aus der Projektionslinse P des Monochromators austretende Licht wurde durch eine Quarzlinse L_1 gebündelt und der Monochromatorspalt auf der Meßelektrode ME abgebildet. Der Einfallswinkel betrug 65° . Der reflektierte Strahl wurde mit einer Quarzlinse L_2 auf die Kathode eines Photomultipliers PM (EMI 9526 mit Spannungsteiler Knott SKV BN 325/M) fokussiert. Zur Hochspannungsversorgung des Multipliers diente ein hochstabilisiertes Netzgerät HV (Knott NSHV - 3.5). Der Ausgang des Multipliers wurde mit einem Widerstand R von $10 \text{ k}\Omega$ gegen Erde abgeschlossen. Der Spannungsabfall, den der Photostrom an diesem Widerstand erzeugte, konnte mit einem Voltmeter VM gemessen werden. Außerdem wurde der Spannungsabfall auf den Eingang eines Lock-in-Verstärkers LIA (PAR 124) mit Vorverstärker PAR Model 119 gegeben. Der Lock-in-Verstärker erhielt sein Referenzsignal intern aus dem eingebauten Referenzkanal. Außerdem wurde das Referenzsignal zur Modulation der Sollspannung verwendet. Der Verstärker verstärkt nur die Wechselspannungskomponente des Spannungsabfalls selektiv. Das verstärkte und gefilterte, das am Ausgang des Lock-in-Verstärkers erschien, wurde auf den Y-Eingang des XY-Schreibers gegeben. Durch diese Art der Aufzeichnung erhielt man die Änderung des optischen Signals als Funktion des Potentials. Der Lichtweg wurde durch einen mit schwarzem Velourspapier ausgekleideten Holzkasten gegen Außenlicht abgeschirmt. Der Kasten enthielt lichtdichte Durchführungen für die optischen Bänke, die Projektionslinse des Monochromators, den Photomultiplier und die

elektrischen Zuleitungen sowie die Stickstoffspülung.

4.4. Die Meßanordnung zur Aufnahme von Reflexions - spektren

Als Meßzelle bei der Aufnahme von Reflexionsspektren (Abb. 5) diente ein Quarzrohr Q von 100 mm Länge,

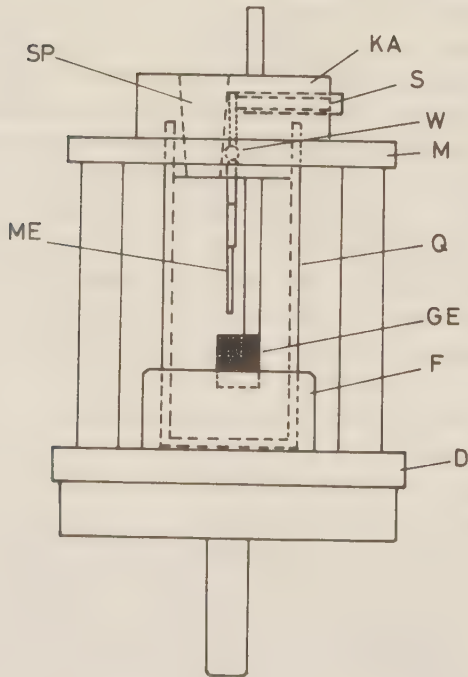


Abb. 5 Meßzelle zur Aufnahme von Reflexionsspektren

40 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke mit angeschmolzenem Boden (Suprasil 1 von Heraeus). Die Zelle[†] befand sich auf einem Drehtisch D mit Teilkreis und Nonius (Spindler & Hoyer, Göttingen), der mit einem Reiter auf einer optischen Bank montiert war. Eine Fassung F aus PVC, die fest auf dem Drehtisch montiert war, diente zur Halterung der Zelle, die durch eine Überwurfmutter fest verschraubt wurde. Auf den Drehtisch waren drei Säulen geschraubt, auf die eine Messingplatte M zur Aufnahme des Küvettenaufsatzes montiert war. Der Küvettenaufsatz KA aus glasfaserverstärktem Teflon diente zur Aufnahme der Elektroden. Er wurde mit zwei Fixierstollen und zwei Rändelschrauben fest mit der Messingplatte verbunden. Die Halterung der Meßelektrode ME aus V4A-Stahl war am Küvettenaufsatz mittels einer Welle W drehbar befestigt. Mit einer Drehschraube S, die seitlich am Küvettenaufsatz angebracht war, konnte die Meßelektrode senkrecht zur Einfallsebene justiert werden. Die Gegenelektrode GE war ein zylindrisches Platinnetz von 20 mm Durchmesser und 20 mm Höhe, das mittels eines Glasrohrs unterhalb der Meßelektrode angebracht war. Als Bezugselektrode, die durch die Schliffhülse SP im Küvettenaufsatz geführt wurde, diente eine käufliche Kalomelelektrode B 351 von Schott. Die Meßelektrode war der gleiche kompakte Platinblock, der für die Dreiecksspannungsmessungen verwendet wurde.

[†] vgl. auch (61)

4.5. Die optische Meßanordnung zur Aufnahme der Reflexionsspektren

Die Lampe L mit Stromversorgung, der Monochromator M und der Lock - in - Verstärker LIA blieben unver - ändert. Aus dem Lichtstrahl, der den Monochromator passiert hatte, wurde durch einen UV - Achromaten L_1 ein paralleler Lichtstrahl erzeugt, der mit einem Polarisationsprisma PP (verkürztes Glan - Thompson - Prisma der Fa. Halle) in senkrechter oder paralleler

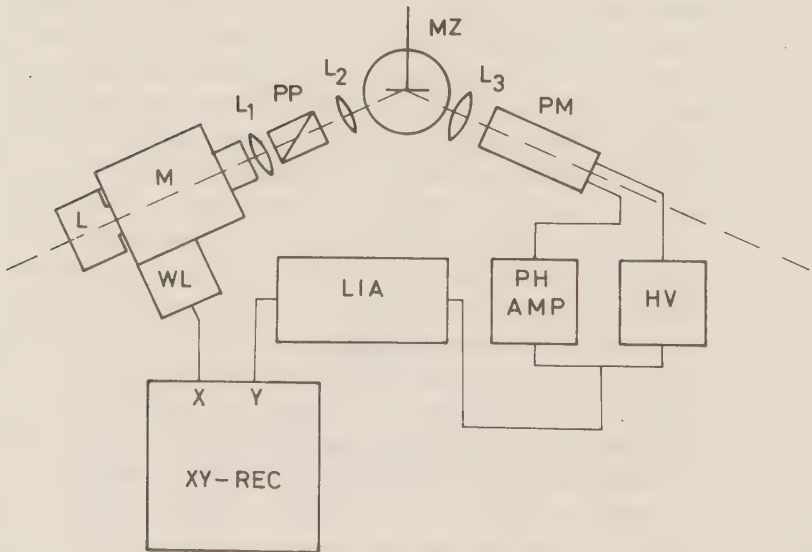


Abb. 6 Optische Meßanordnung zur Aufnahme der Reflexionsspektren

Richtung polarisiert werden konnte. Als Signal - empfänger für das reflektierte Licht diente hier ein Photomultiplier EMI 9698 QB, dessen Hochspannungs - versorgung durch ein Netzgerät PAR 280 von Princeton Applied Research geschah. Ein nachgeschalteter Photostrom - Vorverstärker (PAR 221, PH AMP in Abb.6) erzeugte eine dem augenblicklichen Photostrom proportionale Spannung, die sowohl auf dem Schirm eines Oszillografen kontrolliert wurde als auch dem Eingang des Vorverstärkers des Lock - in - Verstärkers zugeführt wurde. Gleichzeitig steuerte der Photostrom - Vorverstärker über einen Operationsverstärker die Hochspannungsversorgung des Multipliers, sodaß die Gleichstromkomponente des Photostroms automatisch auf einem konstanten Wert gehalten wurde. Das vom Lock - in - Verstärker verstärkte und gefilterte Signal wurde auf einem XY - Schreiber 7004B von Hewlett Packard aufgezeichnet. Am X - Eingang des Schreibers lag dabei eine der Wellenlänge proportionale Spannung. Diese wurde mit Hilfe eines Präzisions - spannungsgebers der Firma Knick und eines auf die Wellenlängentrommel des Monochromators aufsetzbaren Spannungsteiler erhalten.

5. Messungen an Pikrinsäure

Pikrinsäure (2.4.6. - Trinitrophenol) ist eine starke organische Säure mit dem $pK = 0.38$ (35), $pK_a = 0.80$ (36), oder $pK = 0.327$ (37). Die Säurestärke und die Korrosionswirkung gegenüber Metallen kommt den Mineralsäuren nahe. Die Strukturformel ist in Abb. 7 dargestellt.

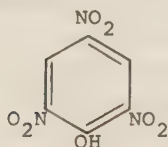


Abb. 7 Strukturformel
der Pikrinsäure

5.1. Die Elektrochemie der Pikrinsäure

5.1.1. Das Verhalten von Pikrinsäure in wässriger Lösung

Untersuchungen von Ives und Moseley (37) zufolge verhält sich Pikrinsäure nur in verdünnten wässrigen Lösungen wie eine einbasige Säure. Bei höheren Konzentrationen als $1.3 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit und vermutlich in allen Lösungen, die noch eine dritte Komponente enthalten, treten komplexere Gleichgewichte als die einfache Dissoziation der Pikrinsäure auf. Dies sind Assoziationsgleichgewichte und Reaktionen, die auf die photochemische Empfindlichkeit der Pikrinsäure zurückzuführen sind (38). Hinweise darauf sind nach Ives und Moseley die großen Ungenauigkeiten und Abweichungen vom erwarteten Verhalten in $\Lambda - \sqrt{c}$ - Diagrammen aus klassischen Leitfähigkeitsmessungen.

Ein weiterer Grund soll darin bestehen, daß die starke Fähigkeit der Pikrinsäure zur Adsorption zu merklichen

Konzentrationsfehlern führt, was durch das ungünstige Verhältnis von Volumen und Oberfläche bei Leitfähigkeitsmeßzellen bedingt sein kann. Nach (37) sollen vorwiegend undissoziierte Pikrinsäuremoleküle adsorbieren.

Hinweise auf Assoziationsgleichgewichte der Pikrinsäuremoleküle finden sich schon in früheren Arbeiten (39). Diese Eigenschaften führen dazu, daß die Untersuchung der Elektrodenreaktion und die Bestimmung der Anzahl der ausgetauschten Elektronen auf Schwierigkeiten stößt.

5.1.2. Die Untersuchung der Reduktion der Pikrinsäure

Für die Reduktion der drei Nitrogruppen der Pikrinsäure ist ein Austausch von 18 Elektronen pro Molekül zu erwarten. Dieser Wert wird nach Zuman (40) nur in verdünnten Lösungen erreicht.

Meites (59) führte Elektrolysen unter folgenden Bedingungen durch:

Konzentration an Pikrinsäure in Mol/lit	Molarität an HCl
$2 \cdot 10^{-4}$	0.1
$1 \cdot 10^{-3}$	1
$1.5 \cdot 10^{-3}$	3

Dabei wurden jeweils exakt 18 F pro Mol verbraucht. Bei höherer Konzentration an Pikrinsäure und niedrigerer Azidität fiel dieser Wert unter 18. Dies wurde als Folge einer Reaktionsverzweigung gedeutet, wobei ein Zwischenprodukt an der Seitenreaktion teilnimmt. Diese Seitenreaktion wird durch hohe Konzentrationen an Zwischenprodukt - entsprechend einer hohen Konzentration an Pikrinsäure - begünstigt

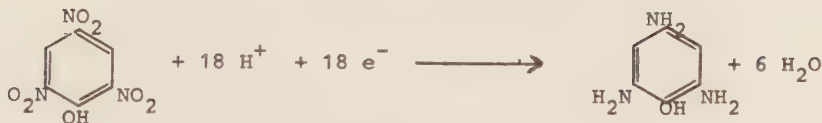
und durch hohe Konzentrationen an Protonen gehemmt. Unter entsprechenden Bedingungen ($4 \cdot 10^{-4}$ Mol/lit Pikrinsäure in 0.1 m HCl) wurde hier die Anzahl n der ausgetauschten Elektronen zu $n = 17$ bestimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen von Lingane (41,42) und Bergmann und James (43). Bei noch höheren Konzentrationen wird die Anzahl der ausgetauschten Elektronen noch kleiner als 17.

Während Lingane und Meites bei einem bestimmten Potential ($\epsilon = 0.40 \text{ V}_{\text{sce}}$) coulometrische Messungen durchführten, arbeiteten Pearson (44) und Wenger, Monnier und Schmidgall (45) polarographisch. Pearson stellte dabei einen Austausch von 16 Elektro - nen pro Molekül fest. Diese Angabe ist jedoch insofern in Zweifel zu ziehen, als Pearson zur Berechnung dieser Anzahl nach Ilkovic den Diffusionskoeffizienten des Phenolations für den des Pikrations einsetzte, was sicher nicht korrekt ist. Es sollen nach Pearson drei Reaktionsschritte auftreten, die jeweils die gleiche Anzahl von Elektronen verbrauchen. Weitere Angaben macht Pearson nicht, da sich im Polarogramm die einzelnen Stufen so überlagern, daß keine Halbwellen - potentiale angebar sind.

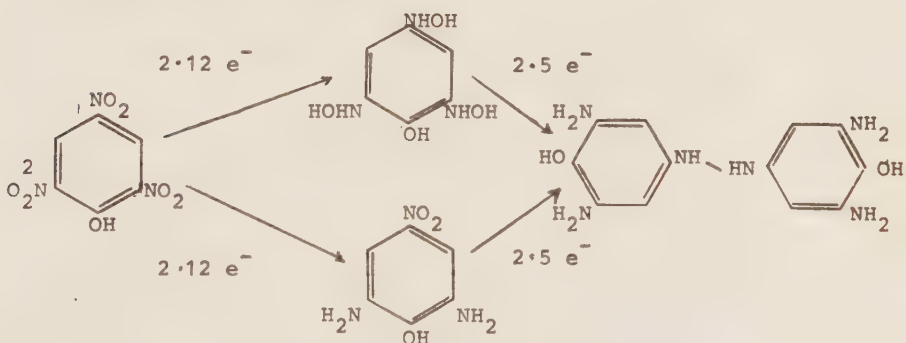
Wenger, Monnier und Schmidgall legten umgekehrt den von Lingane coulometrisch bestimmten Wert von $n = 17$ zugrunde und berechneten damit aus polarographischen Messungen den Diffusionskoeffizienten des Pikrations $D = 7.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Wie oben erwähnt, ist der Verlauf der elektrochemischen Reduktion der Pikrinsäure konzentrations - und pH - abhängig. Dabei werden in verdünnten Lösungen mit hoher Azidität alle Nitrogruppen vollständig reduziert, wobei

2.4.6. - Triaminophenol entsteht:



In Lösungen mit höherer Pikrinsäurekonzentration und geringerer Azidität treten Reaktionsverzweigungen auf, die durch das folgende Bild beschrieben werden können:



Nach (45) wird in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lingane ein bis - (3.5 - diamino - 4 - hydroxy - phenyl) - hydrazin gebildet, wobei Kolthoff und Lingane noch die Möglichkeit einer Benzidinumlagerung diskutieren. Zusammenfassend lässt sich auf Grund der zitierten Arbeiten feststellen, daß die Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von Pikrinsäure durch die Faktoren Adsorption und Konkurrenzreaktion erschwert wird.

5.1.3. Herstellung der Lösungen

Als Leitelektrolyt diente eine 0.5 m Na_2SO_4 - Lösung ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ p.a. der Fa. Merck). Es wurde eine Stammlösung von $5 \cdot 10^{-4}$ m Pikrinsäure (p.a. - Produkt der Fa. Merck) in Grundelektrolyt hergestellt und diese Lösung zur Herstellung von Lösungen mit den Pikrinsäurekonzentrationen $1 \cdot 10^{-6}$ m, $3 \cdot 10^{-6}$ m, $5 \cdot 10^{-6}$ m, $1 \cdot 10^{-5}$ m, $3 \cdot 10^{-5}$ m, $5 \cdot 10^{-5}$ m, $1 \cdot 10^{-4}$ m, $3 \cdot 10^{-4}$ m durch Verdünnen mit Grundelektrolyt verwendet. Die verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Außerdem wurde eine Lösung der Zusammensetzung $1 \cdot 10^{-5}$ m Pikrinsäure/0.1 n H_2SO_4 /0.5 m Na_2SO_4 verwendet.

5.1.4. Die Präparation der Meßelektrode

Die Platin - Meßelektrode wurde zunächst auf einer Struers - Poliermaschine mit einem DP - Poliertuch von Struers mechanisch poliert. Als Schleifmittel diente Diamantpaste der Korngröße 0.25μ (Winter Diaplast 0.25 - SS) zusammen mit einem Schmiermittel (DP Lubricant red von Struers). Die Elektrode wurde nach dem Polieren (5 min.) mit tridestilliertem Wasser und dann mit Aceton abgespült und 10 min. in einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrat in Salpetersäure bei 100°C behandelt. Die Elektrode wurde darauf wieder mit Wasser abgespült und zum Schluß mit Ultraschall gereinigt. Dies geschah in einer Anlage Bandelin Sonorex GT 250, wobei die Elektrode zunächst 3 min. in Aceton und dann 3 min. in tridestilliertem Wasser beschallt wurde.

5.1.5. Elektrochemische Untersuchung der Reduktion von Pikrinsäure an der rotierenden Scheibenelektrode

Da in dieser Arbeit - vorbereitend für die Messung der Elektrochromieeffekte - die Reflektivitätsänderung der Elektroden bei Potentialscan gemessen wurden, musste nach potentialabhängigen Effekten im untersuchten Potentialbereich gesucht werden. Dazu wurden elektrochemische Untersuchungen an der rotierenden Platin - Scheibenelektrode durchgeführt, da diese eine Identifizierung von diffusionskontrollierten Vorgängen ermöglicht.

Zur Aufnahme der Strom - Spannungskurven wurde auch hier ein Jaissle - Potentiostat 300R verwendet. Die Steuerung des Potentiostaten erfolgte durch einen Funktionsgenerator PM 5168 von Philips. Als Motor - antrieb der rotierenden Scheibe diente ein Motor Typ 126 - 50 der Fa. Heidolph mit stufenlos regelbarer Drehzahl. Die Bestimmung der Tourenzahl der rotierenden Scheibe erfolgte mit Hilfe eines Zählers von Hewlett Packard (Electronic Counter Model 521 C) mit einem Impulsgeber Model 508 C von Hewlett Packard. Der Arbeitswiderstand der Meßelektrode wurde auf 1 k Ω eingestellt, die Anstiegsgeschwindigkeit des Potentials betrug 10 mV/sec. Als Bezugslektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode.

Die Registrierung der Strom - Spannungskurven erfolgte auf einem XY - Schreiber 7004B von Hewlett Packard. Die Lösungen wurden wie oben beschrieben hergestellt, mit Stickstoff gespült und mittels eines Haake - Thermostaten auf 25° C temperiert. Die Elektrode wurde nach einer Reihe von Messungen bei verschiedenen Touren - zahlen 10 min. in HNO₃/ges. KNO₃ bei 100° C behandelt.

Während sich bei anodischer Polarisation keine elektrochemischen Umsetzungen der Pikrinsäure nachweisen ließen, ergab die kathodische Polarisation zwei rührabhängige Grenzströme, die die in Abb. 8 gezeigte Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit haben. Die Konzentration an Pikrinsäure war 10^{-4} m, der Grundelektrolyt war 0.5 m Na_2SO_4 .

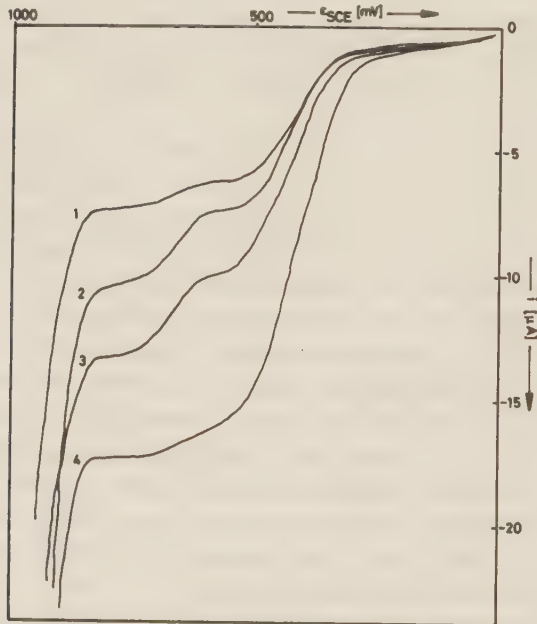


Abb. 8 Rührabhängigkeit der Reduktionsgrenzströme in einer Lösung der Zusammensetzung 10^{-4} m Pikrinsäure/0.5 m Na_2SO_4 , Parameter: Rührgeschwindigkeit in Umdrehungen/min; 1 = 100 U/min, 2 = 225 U/min, 3 = 400 U/min, 4 = 625 U/min

Die Abhängigkeit der Stufenhöhen der Grenzströme von der Umdrehungsgeschwindigkeit deutet auf diffusionskontrollierte Vorgänge hin. In Abb. 9 ist diese Abhängigkeit für den Grenzstrom bei $E = -800 \text{ mV}_{\text{sce}}$ dargestellt. Aus der erhaltenen Geraden lässt sich unter Verwendung des bei (45) angegebenen Diffusionskoeffizienten die Anzahl der bei der Reduktion verbrauchten Elektronen zu $n \approx 15$ berechnen. Die in Abb. 10 dargestellte lineare Abhängigkeit des Grenzstroms beim gleichen Potential ist ebenfalls ein Hinweis auf eine diffusionskontrollierte Umsetzung.

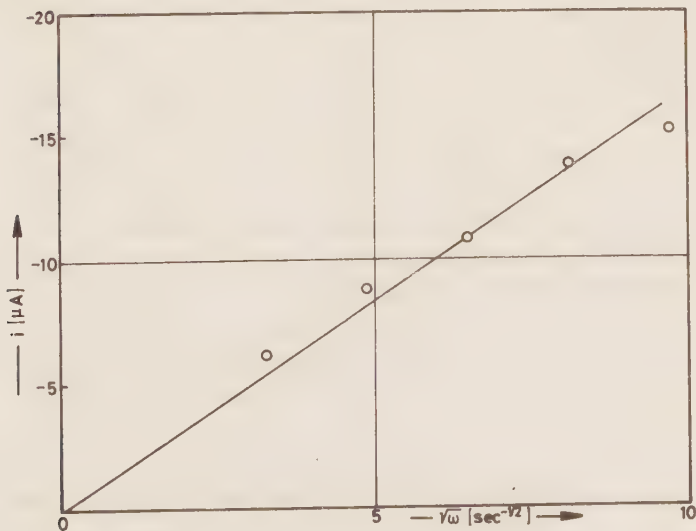


Abb. 9 Abhängigkeit des Grenzstroms bei $E = -800 \text{ mV}_{\text{sce}}$ von der Umdrehungsgeschwindigkeit

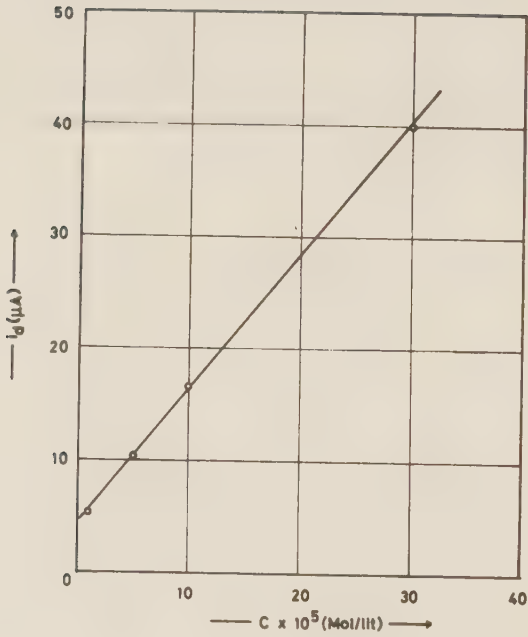


Abb. 10 Konzentrationsabhängigkeit des Reduktions -
grenzstromes bei $E = -800 \text{ mV}_{\text{sce}}$

5.1.6. Durchführung der optischen Messungen

Die Elektrode wurde nach der Reinigung mit Ultraschall sofort in die entsprechende Halterung der Meßzelle eingesetzt. Die Zelle war vorher bereits mit der zu vermessenden Lösung gefüllt worden und diese ca. 10 min. mit Reinststickstoff (Stickstoff 99.995 % von Messer Griesheim, der durch eine Anlage Oxisorb von Messer Griesheim von Restsauerstoff befreit wurde) gespült worden. Nach dem Einsetzen der Elektrode wurde die Zelle flüssigkeitsdicht verschraubt und die Bezugselektrode eingesetzt. Die Zelle wurde an den Potentiostaten angeschlossen und bei der Sollspannung $\epsilon = 0 \text{ mV}_{\text{sce}}$ eine konstante Stromanzeige am Amperemeter des Potentiostaten abgewartet (ca. 30 sec.). Darauf wurde der Strahlengang abgedunkelt und der Photomultiplier in Betrieb genommen. Der Arbeitswiderstand der Meßelektrode wurde am Potentiostaten auf $1 \text{ k}\Omega$ eingestellt.

Sobald am Lock - in - Verstärker ein konstantes Ausgangssignal erschien, wurde das Motorpotentiometer in Betrieb genommen, wobei die Geschwindigkeit des Potentialscan 30 mV/sec betrug, und die Reflektivitätsmodulation ΔR als Funktion des Elektrodenpotentials aufgezeichnet. Die Hochspannungsversorgung des Photomultipliers wurde manuell so eingestellt, daß der Spannungsabfall des Photostroms am Abschlusswiderstand gegen Erde 1 V betrug. Dies hatte zur Folge, daß die am Ausgang des Lock - in - Verstärkers erscheinenden Signale auf R normiert waren und unmittelbar $\Delta R/R$ ergaben.

5.1.7. Ergebnisse der optischen Messungen an Pikrinsäure

Bei Polarisierung der Elektrode in anodischer Richtung bis $\epsilon = + 1000 \text{ mV}_{\text{sce}}$ zeigte sich keine Änderung der Reflektivität der Elektrode. Bei Polarisierung in kathodischer Richtung war die Reflektivität der Elektrode wie in Abb. 11 dargestellt vom Potential abhängig. Von den beiden bei $\epsilon_1 = - 350 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und

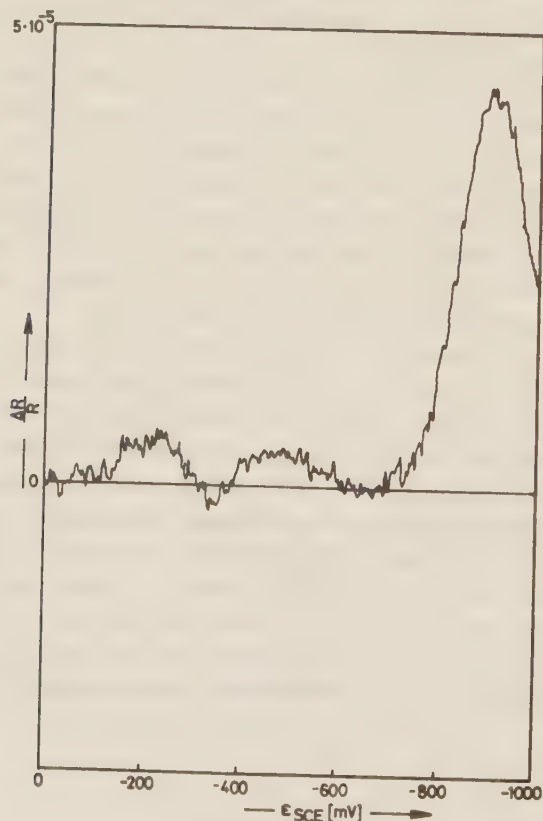


Abb. 11 Potentialabhängigkeit der Reflektivität einer Platinelektrode in 10^{-4} m Pikrinsäure/
 $0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ $\lambda = 500 \text{ nm}$, parallele Polarisation

$\epsilon_2 = -850 \text{ mV}_{\text{sce}}$ auftretenden Abweichungen der Reflektivität wurden die Konzentrationsabhängigkeiten untersucht, wobei die in Abb. 12 dargestellten Zusammenhänge zwischen der Modulation der Reflektivität und dem Logarithmus der Pikrinsäurekonzentration gefunden wurden.

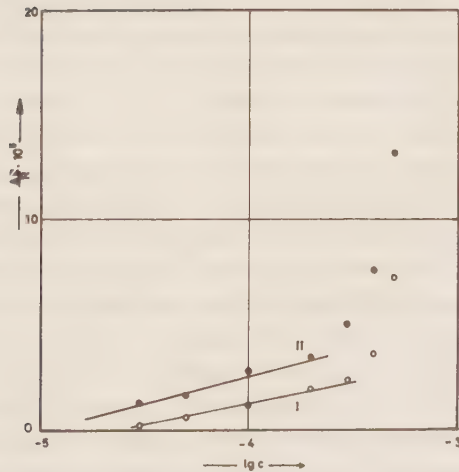


Abb. 12 Konzentrationsabhängigkeiten der Modulationen der Reflektivität bei $\epsilon_1 = -350 \text{ mV}_{\text{sce}}$ (I)
 $\epsilon_2 = -850 \text{ mV}_{\text{sce}}$ (II)

5.1.8. Vergleich der elektrochemischen und der optischen Messungen

Die Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Reflektivität wurde mit einer Lösung von 10^{-4} Mol/l Pikrinsäure in 0.5 m Na_2SO_4 durchgeführt. Die dabei auftretenden Modulationen der Reflektivität lagen auf der Potentialskala bei $\epsilon_1 = -350 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und bei $\epsilon_2 = -850 \text{ mV}_{\text{sce}}$. Bei Messung der Strom - Spannungskurven an einer rotierenden Scheibenelektrode traten die Stufenpotentiale der beiden Grenzströme an den gleichen Stellen auf der Potentialskala auf. Die Konzentrationsabhängigkeiten der elektrochemischen und optischen Effekte waren unterschiedlich. Während sich bei den elektrochemischen Effekten ein linearer Zusammenhang zwischen dem Grenzstrom und der Konzentration ergab, hingen die Modulationseffekte bei kleineren Konzentrationen linear vom Logarithmus der Konzentration ab. Dieses Verhalten der optischen Effekte wurde in einer früheren Arbeit (46) als Folge eines der Diffusion vor- oder nachgelagerten Adsorptionsgleichgewichts gedeutet. Im linearen Bereich dieser Art der Konzentrationsabhängigkeit wird die Größe des optischen Signals, die der umgesetzten Stoffmenge proportional ist, durch die an der Elektrode adsorbierte Stoffmenge bestimmt. Bei höheren Konzentrationen als 10^{-4} Mol/l, d.h. bei Abweichung der Konzentrationsabhängigkeit vom linearen Verhalten, wird die in der Diffusionsschicht vorhandene Stoffmenge bestimmend und das optische Signal somit diffusionsbestimmt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zeigen, daß die beiden optischen Effekte, die bei Potentialscan im Bereich kathodischer Polarisation beobachtet wurden, elektrochemischer Natur sind. Da sich im Potentialbereich zwischen $0 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und $+1000 \text{ mV}_{\text{sce}}$ weder optische noch elektrochemische Effekte zeigten, wurde versucht, dort Elektrochromieeffekte nachzuweisen.

5.2. Die Untersuchung des Reflexionsspektrums

Vor der Untersuchung des Reflexionsspektrums war die Kenntnis des Absorptionsspektrums notwendig, weil dabei der Spektralbereich festgestellt werden kann, in dem Elektrochromieeffekte erwartet werden.

Das Absorptionsspektrum (Abb. 13) wurde einer Arbeit von Halban und Litmanowitsch (59) entnommen. Dabei ist der ausgeprägte Effekt bei $\lambda = 350$ nm, die sogenannte Pikratbande, auffällig. Da dies die einzige auffallende Struktur im Spektrum der Pikrinsäure ist, werden auch bei der Aufnahme des Modulationsreflexionsspektrums in diesem Spektralbereich Reflektivitätsänderungen erwartet.

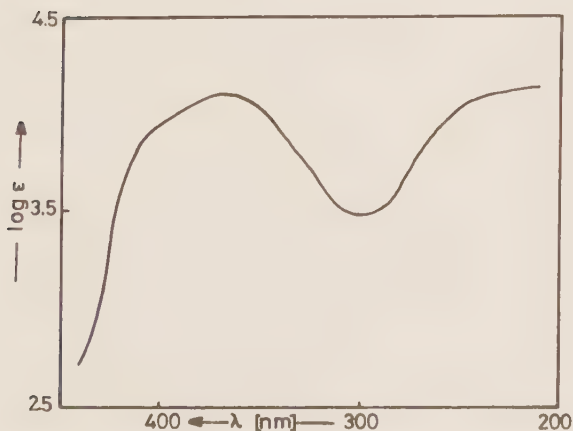


Abb. 13 Absorptionsspektrum der Pikrinsäure nach Halban und Litmanowitsch (59)

5.2.1. Durchführung der Messungen

Die Meßelektrode wurde in der gleichen Weise präpariert wie zur Aufnahme der Reflektivitäts - Potentialkurven. Die verwendeten Lösungen enthielten 10^{-4} m Pikrinsäure in 0.5 m Na_2SO_4 und variierenden Konzentrationen an Schwefelsäure:

H_2SO_4 - Konzentration (mol/l)	pH (gemessen)
$5 \cdot 10^{-3}$	2.54
10^{-2}	2.21
10^{-1}	1.85
0	4.62 (berechnet: 4.38)

Eine Messung wurde mit einer Lösung von 10^{-4} m Pikrinsäure in 0.1 n NaOH durchgeführt, der pH - Wert war 12.95.

Die Lösungen wurden in die Küvette gefüllt, ca. 5 min mit Reinststickstoff gespült, die präparierte Elektrode eingesetzt und das modulierte Potential angelegt. Dann wurde die optische Meßanordnung in Betrieb genommen und die Reflektivität der Meßelektrode in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgezeichnet.

Dabei zeigte sich, daß die spektrale Reflektivitäts - Änderung der Platinelektrode in reinem Grundelektrolyten und in Lösungen, die Pikrinsäure enthielten, keine meß - baren Unterschiede zeigten. Bei höherer Verstärkung zeigte sich im Spektralbereich der Pikratbande ein stärkeres Rauschen, das jedoch meßtechnisch bedingt war. Der erwartete Bandenverschiebungseffekt reichte nicht zum eindeutigen Nachweis von Elektrochromieeffekten aus.

6. Messungen an Rhodamin B

6.1. Chemie und strukturelle Voraussetzungen des Rhodamin B

Das Rhodamin B - Molekül besteht aus einem kondensier -
ten Ringsystem und einem Benzoessäurering (Abb. 14).

Die Substanz hat in fester Form einen grünlich -
metallischen Glanz und zeigt in Lösung eine charakteristi -
sche starke Fluoreszenz, die schon bei Tageslicht
sichtbar ist. Die Präparation, Reinigung und chemische
Struktur dieser Verbindung wurde zuerst von Noelting
und Dziewonski beschrieben (47).

Rhodamin B bildet ein planes Molekül (48), zu dessen
Ebene die Ebene des Benzoessäurerings senkrecht steht.
Daher können die π - Elektronensysteme der beiden
Ringsysteme nicht miteinander in Wechselwirkung treten.

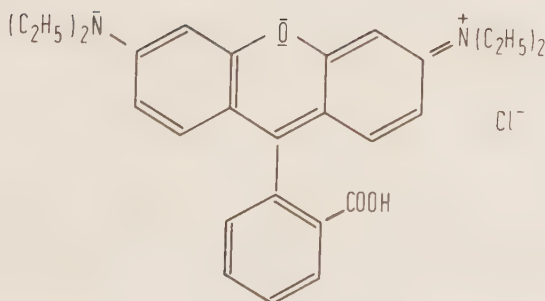


Abb. 14 Molekülstruktur des Rhodamin B
(aus (29))

Der Benzoessäurering hat im sichtbaren Spektralbereich keinen Einfluß auf das Absorptionsverhalten von Rhodamin B (Abb. 15), wie durch Messung des Dichroismus von Pyronin G in gestreckten Folien gezeigt wurde (49) (in Pyronin G ist der Benzoessäurering durch ein H - Atom ersetzt). Beide Verbindungen haben ein übereinstimmendes Absorptionsspektrum. Nach Kuhn und Jacobi steht das Übergangsmoment für die Hauptbande und die Schulter des Absorptionsspektrums parallel zur Längsachse des kondensierten Ringsystems, d.h. beim Rhodamin B senkrecht zur Ebene des Benzoessäurerings. Erst im UV - Bereich wurden von Lewis und Bigeleisen (50) die sogenannten γ - Banden nachgewiesen, deren Übergangsmoment senkrecht zur Längsachse des kondensierten Ringsystems und parallel zur Achse des Benzoessäurerings steht. Diese Untersuchungen

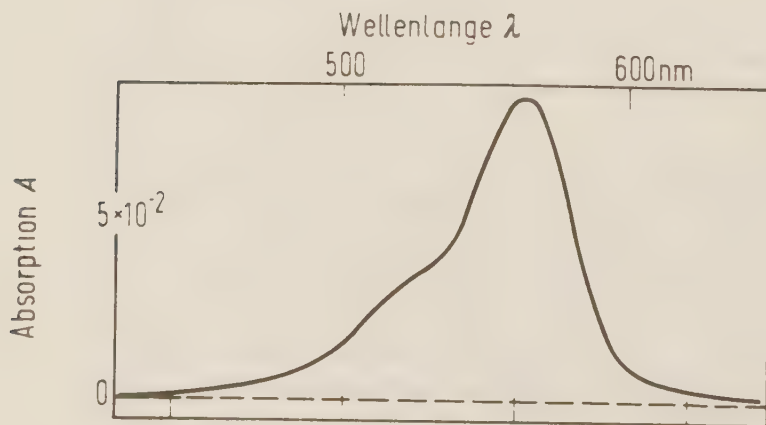


Abb. 15 Absorptionsspektrum von Rhodamin B (nach Reich, aus (34))

wurden durch Beobachtung des bei Fluoreszenz abgestrahlten Lichts durchgeführt. Die zur Längsachse des kondensierten Ringsystems parallele Polarisationsrichtung wird dabei als x - Richtung bezeichnet, die dazu senkrecht als y - Richtung. Bei Bestrahlung mit Licht, welches in x - Richtung polarisiert ist, wird wieder x - polarisiertes Licht abgestrahlt, wenn der aktivierte Zustand eine so geringe Lebensdauer hat, daß innerhalb dieser Zeit keine Umorientierung stattfinden kann. Wird jedoch höherenergetisches Licht mit y - Polarisation eingestrahlt, so geht ein Teil der Anregungsenergie des Moleküls durch Fluoreszenzlöschung verloren. Dann wird Fluoreszenzlicht abgestrahlt, welches in x - Richtung, also senkrecht zur Polarisation des eingestrahltten Lichts, polarisiert ist.

Die Molekülstruktur und Ladungsverteilung des Rhodamin B - Moleküls ist von der Umgebung abhängig. Seine polare Molekülstruktur wird durch ein Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten stabilisiert (52).

Die Stabilisierungsenergie wird quantitativ durch das Onsager - Modell der Dielektrika beschrieben. Die Bestimmung des Molekülvolumens ergab einen Moleküldurchmesser von $6.5 \text{ \AA}$, das molekulare Dipolmoment wurde zu $25 \cdot 10^{-18} \text{ cgs - Einheiten} = 25 \text{ Debye}$ in wässriger Lösung bestimmt. Dies entspricht der Trennung zweier Elementarladungen um $5 \text{ \AA}$.

Außer durch die DK des Lösungsmittels wird die polare Form des Rhodamin B durch Adsorption an eine Oberfläche stabilisiert. Dies führt zu einer Farbvertiefung (53). Der Vergleich von Absorptions - und Reflexionsspektren von Rhodamin B in festen Filmen und in Lösung zeigt, daß bei festen Filmen die langwellige Bande verbreitert ist. Dies wurde bereits von Vartanyan (55) und Holmes und Peterson (56) festgestellt.

Von Weigl (54) wurden folgende Werte für die Wellenlänge bei maximaler Absorption $\lambda_{\max}$ bzw. für die entsprechende Wellenzahl ν , den Extinktionskoeffizienten ϵ und die Halbwertsbandbreite $\Delta\nu$ der Absorptionsbande angegeben:

	$\lambda_{\max}$ (Å)	ν (cm ⁻¹)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Lösung	5480	18250	11.0	1540
Film	5750	17400	2.13	2400
(Schulter)	5360	18650	1.32	1740

Die Symmetrieebene des Rhodamin B - Moleküls liegt senkrecht zur Ebene des kondensierten Ringsystems und parallel zur Ebene des Benzoessäurerings. Die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustandes liegen beide in der Symmetrieebene, der Winkel zwischen der Dipolmomentänderung und dem Übergangsmoment beträgt daher 90°.

6.2. Die Elektrochemie des Rhodamin B

Die elektrochemische Umsetzung des Rhodamin B wurde von Berg (57) untersucht, der bei $\epsilon = - 825 \text{ mV}_{\text{nce}}$ das Halbstufenpotential des Rhodamin B polarographisch bestimmte. In anderen Arbeiten standen die charge - transfer - Eigenschaften und die photochemische Empfindlichkeit des Farbstoffs im Vordergrund (z.B. Gerischer und Tributsch (60)).

Um den Einfluß elektrochemischer Effekte bei den Elektrochromiemessungen auszuschließen, wurden auch hier die Strom - Spannungskurven des Farbstoffs an den verwendeten Elektrodenmaterialien, hier an Platin und Silber, aufgenommen. Dazu diente eine übliche Anordnung zur Registrierung von zyklischen Strom - Spannungskurven, bestehend aus einer elektrochemischen Zelle, einem Potentiostaten (Jaissle 300R), einem Dreiecksspannungsgenerator (Philips PM5168) und einem Schreiber (Hewlett Packard 7004 XY - Recorder). Als Elektroden wurden Platin - und Silberbleche verwendet. Meß - und Gegenelektrode bestand dabei jeweils aus dem gleichen Material, die Bezugselektrode war eine gesättigte Kalomelelektrode. Zur Reinigung wurden die Platinelektroden 10 min. bei 100°C in $\text{HNO}_3/\text{ges. KNO}_3$ behandelt. Die Silberelektroden wurden erst 10 min. bei Zimmertemperatur in HNO_3 behandelt und dann einige Sekunden lang in $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ gebeizt. Die zu vermessende Lösung enthielt 10^{-5} m Rhodamin B in $0.1 \text{ n H}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ als Grundelektrolyt. Die Lösung wurde mit Reinststickstoff gespült und die zyklischen Stromspannungskurven an Platin im Potentialbereich zwischen $- 350$ und $+ 1000 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und am Silber zwischen $- 350$ und $+ 200 \text{ mV}_{\text{sce}}$ aufgenommen.

6.2.1. Ergebnisse der elektrochemischen Messungen an Rhodamin B

Der Vergleich zwischen den Strom - Spannungskurven des reinen Grundelektrolyten und des Systems Grund - elektrolyt - Rhodamin B zeigt, daß Rhodamin B im betrachteten Potentialbereich keine elektrochemischen Umsetzungen eingeht. An Platin erscheinen die dem Oxidschichtaufbau und der Oxidschichtreduktion entsprechenden Ströme bei etwas unterschiedlichen Potentialen, jedoch traten keine neuen Effekte bei Zusatz von Rhodamin B auf. Das Potential von $\epsilon = -825 \text{ mV}_{\text{nce}}$ des bei (57) beschriebenen Effekts wurde bei diesen Messungen nicht erreicht. An Silber zeigte sich ebenfalls kein Effekt des Rhodamin B auf die Strom - Spannungskurven im betrachteten Potentialbereich von $-350 \text{ bis } +200 \text{ mV}_{\text{sce}}$.

6.2.2. Die Potentialabhängigkeit der Reflektivität

Die Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Reflektivität von Platin - und Silberelektroden zeigte keine Veränderung der Reflektivitäts - Potential - Kurven nach Zusatz von Rhodamin B zum Grundelektrolyten. An Platin wurde bei Verwendung einer Lösung von 10^{-5} m Rhodamin B in $0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ bei ca. $-800 \text{ mV}_{\text{sce}}$ ein schlecht reproduzierbares Maximum gefunden.

6.3. Die Untersuchung der Reflexionsspektren von Rhodamin B

Die Untersuchung der Reflexionsspektren erfolgte ebenfalls an Platin und Silber als Elektrodenmaterial. Dabei wurde die gleiche elektrochemische und optische Meßanordnung verwendet wie bei den Untersuchungen der Reflexionsspektren der Pikrinsäure.

6.3.1. Messungen der Reflexionsspektren an Platin

Bei den Messungen an Platin diente der gleiche kompakte Platinblock als Elektrode, der auch bei den Messungen an Pikrinsäure verwendet worden war. Die Elektrode wurde auch ebenso präpariert wie dort. Die verwendeten Lösungen hatten die Zusammensetzung 10^{-5} m Rhodamin B/0.1 n H_2SO_4 /0.5 m Na_2SO_4 . Außerdem wurden einige Messungen mit Lösungen der Zusammensetzung 10^{-5} m Rhodamin B/0.1 n NaOH durchgeführt.

Die Durchführung der Messungen erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei den Messungen an Pikrinsäure. Die Aufzeichnung der Abhängigkeit der Reflektivität von der Wellenlänge erfolgte bei einer Lösung und bei einem Elektrodenruhepotential unter Veränderung der Modulationsamplitude ΔE .

6.3.2. Ergebnisse der Messung der Reflexionsspektren

Bei der Registrierung der Reflexionsspektren zeigte sich, daß im Wellenlängenbereich zwischen 5000 und 6000 Å Abweichungen vom Reflexionsspektrum der Elektrode in reinem Grundelektrolyten auftraten (Abb. 16). Diese Effekte hingen in Größe und Qualität von der Konzentration an Rhodamin B, dem Ruhepotential E_0 und der Modulationsamplitude ΔE ab. Im Folgenden soll immer - soweit nicht anders angegeben - die Differenz zwischen dem Elektroreflexionseffekt im reinen Grundelektrolyten

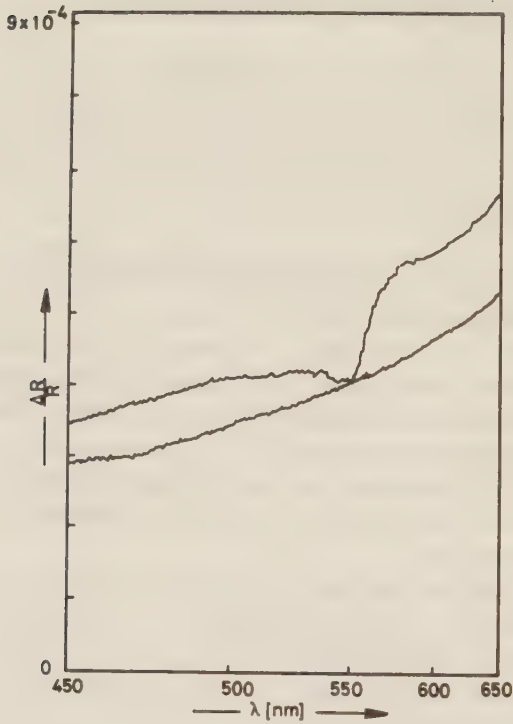


Abb. 16 Reflektivitätsänderung einer Platinelektrode in $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4/0,5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$ als Grundelektrolyt (untere Kurve) und bei Zusatz von $10^{-5} \text{ m Rhodamin B}$ (obere Kurve), $E_0 = + 600 \text{ mV}_{\text{sce}}$, $\Delta E = \pm 100 \text{ mV}$

dargestellt werden, die Messungen wurden, sofern nicht anders, beschrieben, mit parallel polarisiertem Licht durchgeführt.

6.3.2.1. Die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung von der Modulationsamplitude

Die Abhängigkeit der Effekte von der Modulations - amplitude, die ein Maß für die in der Grenzflächen - phase herrschende Feldstärke ist, ist in Abb. 17 dargestellt.

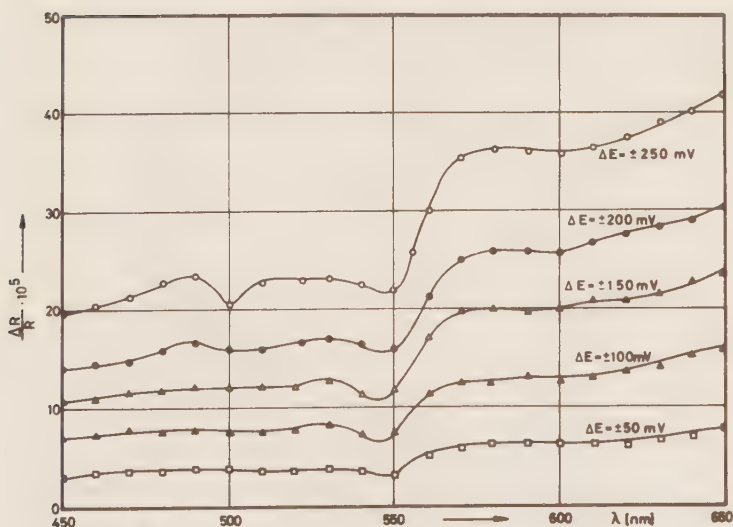


Abb. 17 Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung $\frac{\Delta R}{R}$ von der Amplitude der Potential - modulation, 10^{-5} m Rhodamin B im sauren Grundelektrolyten ($0.1 \text{ n H}_2\text{SO}_4 / 0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$), $E_{\text{O}} = + 250 \text{ mV}_{\text{sce}}$

6.3.2.3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Effekte

Die Art der Konzentrationsabhängigkeit war für verschiedene Teile der Kurven unterschiedlich. Während der Effekt bei 570 nm mit steigender Konzentration einem Grenzwert zustrebte, wuchs die Schulter bei 520 nm stärker an. Dies ist durch Dimerisierung des Rhodamin B bei höheren Konzentrationen bedingt (51). In Abb. 19 sind die Reflexionsspektren für parallele Polarisierung und die Konzentrationen 10^{-5} m und $5 \cdot 10^{-5}$ m Rhodamin B (Kurve 1 und 2) sowie für den Grundelektrolyten (Kurve 3) dargestellt, das Ruhepotential betrug $E_o = + 600 \text{ mV}_{\text{sce}}$, die Modulationsamplitude war $\Delta E = \pm 100 \text{ mV}$.

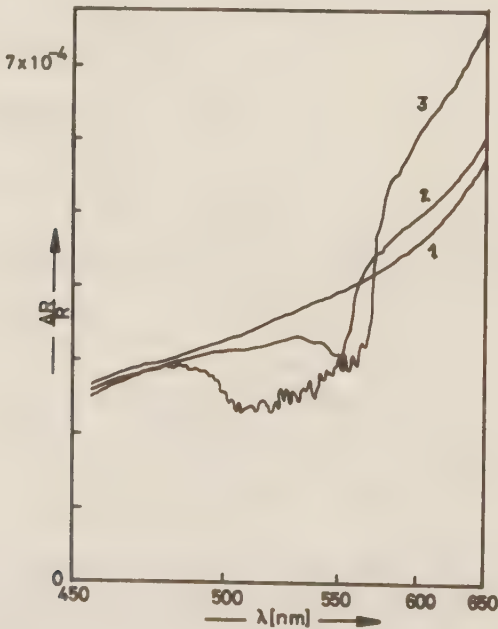


Abb. 19 Konzentrationsabhängigkeit der Reflexions -
spektren

6.3.3.2. Die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung vom Ruhepotential

Die Modulations - Reflexionsspektren wurden bei verschiedenen Ruhepotentialen E_0 der Meßelektrode aufgenommen, um die mit den in Abb. 17 angegebenen Amplituden moduliert wurde. Die Größe der Effekte zeigte dabei eine Abhängigkeit vom Ruhepotential wie in Abb. 18 dargestellt.

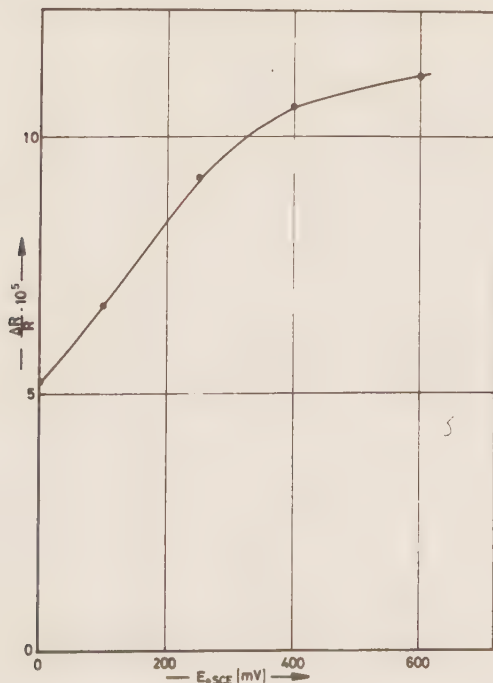


Abb. 18 Abhängigkeit vom Ruhepotential,
 10^{-5} m Rhodamin B in 0.1 n H_2SO_4 /
 0.5 m Na_2SO_4 , $E = \pm 100$ mV, parallel
polarisiertes Licht

6.3.2.4. Die pH - Abhängigkeit der Effekte

Die Größe der gemessenen $\Delta R/R$ - Werte war vom pH - Wert des Elektrolyten abhängig. Diese Abhängigkeit ist bei verschiedenen Modulationsamplituden bei $E_0 = + 50 \text{ mV}_{\text{sce}}$ in Abb. 20 dargestellt. Die Messung der Kurve I war mit 10^{-5} m Rhodamin B im sauren Grund - elektrolyten ($0.1 \text{ n H}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$) erfolgt, die der Kurve II mit 10^{-5} m Rhodamin B in 0.1 n NaOH . Der pH - Wert der ersten Lösung war 1.85, der der zweiten 12.95.

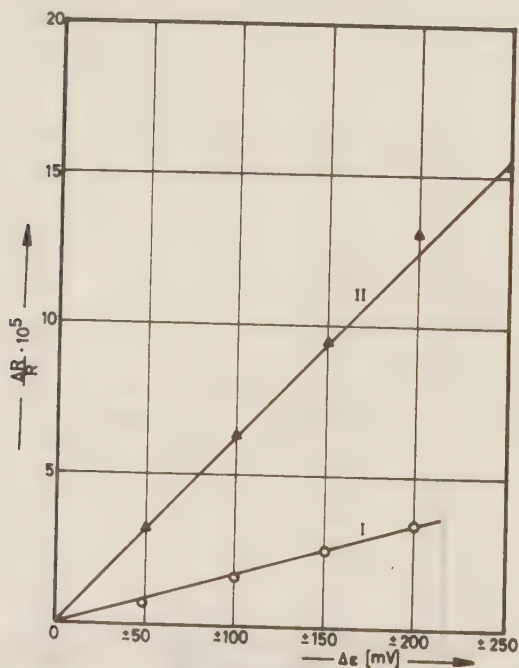


Abb. 20 Abhängigkeit der Reflexionsspektren vom pH - Wert des Elektrolyten

6.3.2.5. Die Abhängigkeit der Effekte von der Polarisationsrichtung des Lichts

Es zeigte sich, daß die Größe der Modulationen am Platin nicht von der Polarisationsrichtung des ein-
gestrahlten Lichts abhängen, wie es für reflexions-
optische Effekte zu erwarten wäre. In Abb.21 sind
zwei Reflexionsspektren für senkrechte und parallele
Polarisation dargestellt. Die Lösung enthielt 10^{-5} m
Rhodamin B in sauren Grundelektrolyten, das Ruhe-
potential war $E_O = +100 \text{ mV}_{\text{sce}}$, die Modulationsampli-
tude war $\pm 100 \text{ mV}$.

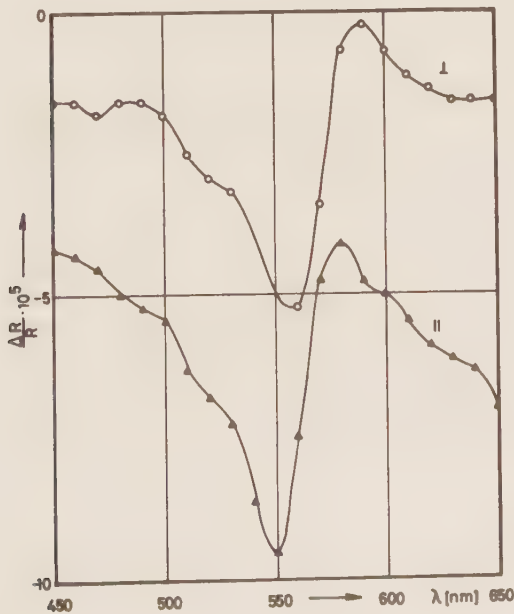


Abb. 21 Reflexivitätsmodulationen an Platin für
senkrechte und parallele Polarisation

6.3.3. Die Messung der Reflexionsspektren von Rhodamin B an Silber

Für die Messungen an Silber wurde die gleiche optische und elektrochemische Anordnung und die gleichen Lösungen verwendet wie für die Messungen an Platin. Unterschiedlich war die Präparation der Meßelektroden für die optischen Messungen. Die Elektroden bestanden hier aus aufgedampften Silberschichten.

6.3.3.1. Die Herstellung der Meßelektroden

Zur Herstellung der Meßelektroden wurden eine Ultra - hochvakuumapparatur BA 350 U und ein Elektronenstrahl - verdampfer EVR 211 der Fa. Balzers benutzt. Die Substrate für die Aufdampfschichten waren Glasplatten von 35 mm Länge und 26 mm Breite, die aus Objekt - trägern für die Mikroskopie zurechtgeschnitten wurden (vgl. (61)). Die Glasplatten wurden in Chromschwefel - säure gereinigt und mehrfach in tridestilliertem Wasser gespült. Diese Substrate wurden dann auf eine kreisförmige Platte aus V4A - Stahl gelegt, die mit 10 Masken für die endgültige Elektrodenform versehen war und in einen Drehkorb im Rezipienten der Ultra - hochvakuumanlage gestellt wurde. Die Masken waren dabei so ausgebildet, daß die Elektroden eine kreisrunde Form von 14 mm Durchmesser erhielten, wobei der Kontakt durch einen stielförmigen Ansatz herausgeführt wurde (Abb. 22).

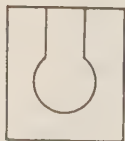


Abb. 22 Form der Meßelektrode

Nach dem Einbringen der Substrate wurde die Anlage evakuiert und die Substrate mit Silber (99.99% der Fa Heraeus) bedampft. Die aufgedampfte Schicht war dabei so dick, daß die bulk - Eigenschaften des Silbers erreicht wurden, also ca. 4000 Å.

Dies war für die Auswahl der optischen Konstanten des Silbers, die zur Bestimmung der optischen Konstanten der Grenzfläche notwendig waren, von Bedeutung.

6.3.3.2. Die Durchführung der Messungen

Die Aufnahme der Reflexionsspektren an Silber wurde ebenso durchgeführt wie an Platin, wobei jedoch die Ruhepotentiale anders gewählt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß die Ruhepotentiale E_0 nicht anodischer als + 100 mV_{sce} und die Modulationsamplitude nicht größer als ± 150 mV gewählt werden durfte, da sonst die Spitzen der Potentialmodulation in den Bereich der Oxidbildung am Silber hineinreichten und die glatte Elektrodenoberfläche zerstört wurde.

Die verwendeten Lösungen enthielten 10^{-5} m Rhodamin B in 0.1 n H_2SO_4 /0.5 m Na_2SO_4 .

6.3.3.3. Ergebnisse der Messungen an Silber

Auch an Silber zeigten die Reflexionsspektren unter - schiedliche Formen in reinem Grundelektrolyten und im System Grundelektrolyt - Rhodamin B, wie in Abb 23 dargestellt. Hier soll ebenfalls wieder die Differenz zwischen dem Elektroreflexionseffekt der Silberelektrode im reinen Grundelektrolyten und dem Reflexionsspektrum der Elektrode in Grundelektrolyt mit Farbstoff dargestellt werden.⁺ Die Form des resultierenden Effekts ist der der Effekte an Platin ähnlich, jedoch ist hier die Größe der Effekte für senkrechte und parallele Polarisat ion unterschiedlich. Die Abhängigkeit dieser Effekte

vom Elektrodenruhepotential E_0 und der Modulations -
amplitude ΔE sind in Abb. 24 für senkrecht und
parallel polarisiertes Licht dargestellt.

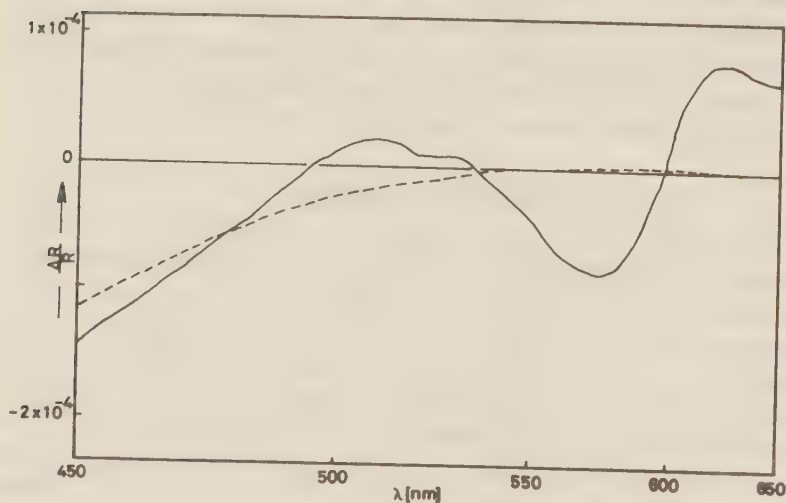


Abb. 23 Reflexionsspektrum einer Silberelektrode
im reinen Grundelektrolyten ($0.1 \text{ n H}_2\text{SO}_4 /$
 $0.5 \text{ m Na}_2\text{SO}_4$) (gestrichelte Kurve) und nach
Zusatz von $10^{-5} \text{ Mol/lit Rhodamin B}$
 $E_0 = 0 \text{ mV}_{\text{sce}}, \Delta E = \pm 150 \text{ mV}$

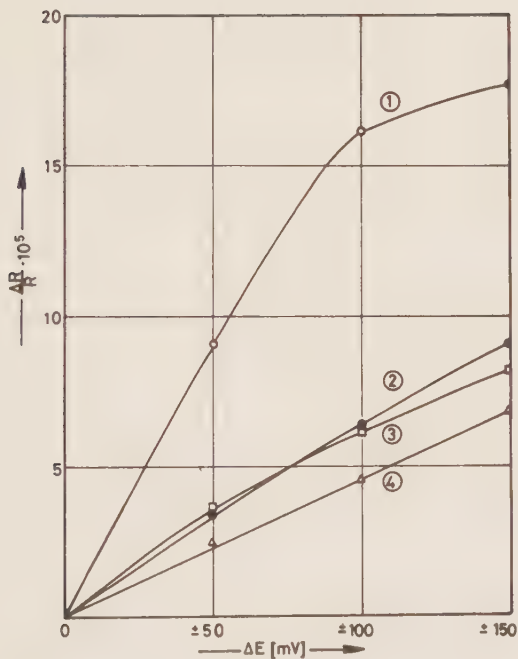


Abb. 24 Abhängigkeit der Modulationen an Silber von der Modulationsamplitude.

- Kurve 1: $E_o = 0 \text{ mV}_{sce}$, parallele Polarisation
 2: $E_o = 0 \text{ mV}_{sce}$, senkrechte Pol.
 3: $E_o = + 100 \text{ mV}_{sce}$, parallel
 4: $E_o = + 100 \text{ mV}_{sce}$, senkrecht.

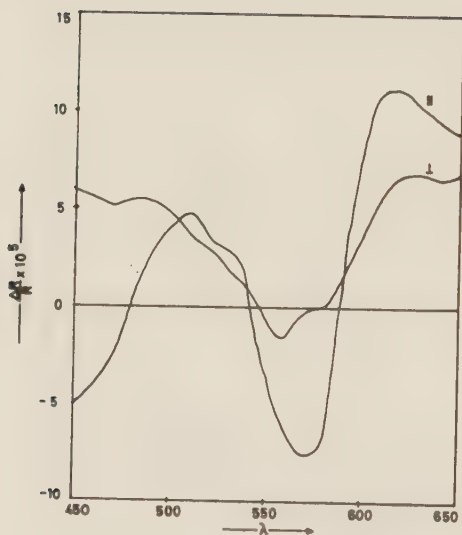


Abb. 25 Differenz der Reflexionsspektren einer Silberelektrode im reinen Grundelektrolyten und nach Zusatz von 10^{-5} Mol/lit Rhodamin B für senkrechte und parallele Polarisation. $E_0 = 0 \text{ mV}_{\text{sce}}$, $\Delta E = \pm 150 \text{ mV}$

7. Auswertung und Diskussion

Die Reflektionsspektren einer Platinelektrode zeigten keine Modulationen der Reflektivität, wenn zum Grund - elektrolyten Pikrinsäure gegeben wurde. Daher liessen sich auch keine Elektrochromieeffekte für an Platin - elektroden adsorbierte Pikrinsäuremoleküle nachweisen.

Die im Spektralbereich von 450 nm bis 650 nm registrier - ten Modulationsreflexionsspektren der Elektrodenmetalle Platin und Silber zeigten charakteristische Veränderungen bei Anwesenheit von Rhodamin B. Diese waren im betrachteten Potentialbereich nicht durch elektro - chemische Umsetzungen oder durch Adsorption/Desorption des Farbstoffs bedingt, wie aus dem elektrochemischen Verhalten des Systems geschlossen werden konnte.

Die in der Literatur erwähnte starke Neigung des Rhodamin B zur Adsorption und die Änderung der Reflexions - spektren bei variierender Konzentration an Farbstoff im Elektrolyten deuten darauf hin, daß die auftretenden Effekte auf die Reflexionsspektren der Elektrodenmetalle bei Farbstoffzusatz nicht durch Stoffumsatz, sondern durch Änderungen von physikalischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle zustande kommen.

Zur Identifikation der auftretenden Effekte als Elektrochromieeffekte wird zunächst die Form der Kurven betrachtet. Wird Elektrochromie erwartet, so soll hier nach (29) als Hauptwirkung des elektrischen Feldes der Bandenverschiebungseffekt auftreten. Die Folge dieses Effekts ist eine Verschiebung einer Absorptionsbande auf der Wellenlängenskala bei Anlegen eines elektrischen Feldes, wie schematisch in Abb. 26 oben gezeigt wird. Die meßbare Absorptionsänderung $\Delta\epsilon$ ist in Abb. 26 unten dargestellt und proportional einer ersten Ableitung der Absorptionsbande.

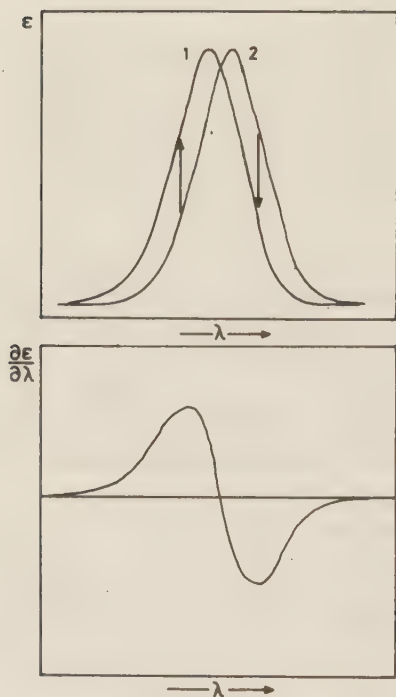


Abb. 26 Verschiebung einer Absorptionsbande durch ein elektrisches Feld (oben, Kurve 1: mit Feld, Kurve 2: ohne Feld). Unten: Differenz der ϵ - Werte;
 $\Delta\epsilon \sim \frac{\partial\epsilon}{\partial\lambda}$

Der Vergleich von Abb. 26 unten mit Abb. 21 und Abb. 25 sowie mit der von Reich (29) angegebenen ersten Ableitung des Absorptionsspektrums von Rhodamin B (Abb. 27)⁺ zeigt, daß die hier gemessenen Modulationsreflexions - spektrern dem Bild einer ersten Ableitung des Absorptions - spektrums von Rhodamin B entsprechen.

Gegenüber dem Reflexionsspektrum der Platinelektrode im Grundelektrolyten erscheint das Reflexionsspektrum nach Zusatz von Rhodamin B insgesamt nach oben verschoben. (Abb. 16). Dies wird auf eine Veränderung der

elektrochemischen Doppelschicht durch die adsorbierten Rhodamin B - Moleküle zurückgeführt. Außerdem erscheint im langwelligen Teil des Spektrums bei Farbstoff - zusatz eine zusätzliche Verschiebung nach oben, die wahrscheinlich durch intermolekulare Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle bedingt ist. (Abb. 16).

Der Wendepunkt der Modulations - Reflexionsspektren in Abb. 16 und Abb. 25 entspricht dem Maximum der Absorptionsbande (vgl. Abb. 26). Die Verschiebung dieser Wellenlänge maximaler Absorption auf der Wellenlängenskala ermöglicht eine Aussage über die Wechselwirkung des Farbstoffs mit dem Elektrodenmetall im adsorbierten Zustand. Rhodamin B hat in Lösung sein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 548 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 1.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Mol}$, während im festen Zustand die Wellenlänge der maximalen Absorption $\lambda = 575 \text{ nm}$ ist und $\epsilon = 2.13 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ (Angaben von Weigl (54)). Die Modulations - Reflexionsspektren von an Platin adsorbiertem Rhodamin B zeigen Wendepunkte bei $\lambda = 560 \text{ nm}$, während bei Adsorption an Silber die Wendepunkte zwischen 580 und 600 nm liegen. Werden die Angaben von Weigl (54) zugrunde gelegt, nach denen in festen Filmen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von Rhodamin B nach längeren Wellenlängen hin vorliegt, so ergibt sich das Bild, daß die Moleküle im adsorbierten Zustand ein ähnliches Verhalten hinsichtlich ihrer Lichtabsorption zeigen wie in festen Filmen. Die Adsorption an Platin ergibt dabei eine geringere Verschiebung des Absorptionsmaximums als die Adsorption an Silber. Dies deutet auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen und dem Elektrodenmetall, dem Lösungsmittel und den Farbstoffmolekülen untereinander hin.

Die Größe der Modulationen der Reflektivität war linear von der Amplitude der Potentialmodulation ΔE und vom Elektrodenruhepotential E_0 abhängig (Abb. 18 und Abb. 20). Die Abweichung von der Linearität bei höheren E_0 - Werten ist auf beginnende Oxidschichtbildung zurückzuführen.

Die Modulationsamplitude ΔE ist proportional der Feldstärkeänderung ΔF . Wegen der Proportionalität zwischen $\Delta R/R$ und ΔF einerseits und den Änderungen der optischen Konstanten Δn_2 und Δk_2 andererseits (vgl. Gl. (26) und (27)) ergibt sich die Möglichkeit, aus den gemessenen Modulationen der Reflektivität auf die am Ort des Moleküls erzeugte Änderung der Feldstärke zu schließen.

Aus der Tatsache, daß die Effekte linear von der Feldstärke abhängig sind und das Bild einer ersten Ableitung eines Absorptionsspektrums liefern, ergibt sich die Berechtigung, die Elektrochromieeffekte durch das erste Glied der von Reich (29) angegebenen Gl. (62) zu beschreiben. Dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen der Moleküle in einer starken Vorzugsorientierung innerhalb der Adsorptionsschicht, sodaß die Anisotropie des Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden muß. Die Abhängigkeit der Größe der Effekte vom pH - Wert wird auf eine Änderung des Dipolmoments und der Dipolmomentdifferenz zurückgeführt.

Die Betrachtung der Effekte am Platin ergab, daß die Größe der Modulationen unabhängig von der Polarisationsrichtung des eingestrahltten Lichts war. Dies ist eine Folge der restlichen Rauigkeit, die die Platinelektrode auf Grund des mechanischen Polierens aufwies. Nach (58) soll bereits ein Rauigkeitsfaktor von 1.4 ausreichen, um die Größe der reflektierten Lichtintensitäten für senkrecht und parallel polarisiertes Licht zu nivellieren.

Da jedoch die Berechnung der Änderung des Absorptionskoeffizienten Δk_2 aus den Drudeschen Gleichungen unterschiedliche Reflektivitätsänderungen für parallele und senkrechte Polarisierung voraussetzt, konnten die Messungen an Platin für diese Auswertungen nicht verwendet werden. Die Betrachtung der entsprechenden Messungen an Silberelektroden zeigt, daß dort eine Abhängigkeit der Größe der Effekte von der Polarisationsrichtung des Lichts vorliegt. Diese Messungen wurden zur Auswertung nach den Drudeschen Gleichungen verwendet.

Für Moleküle vom Typ des Rhodamin B mit ausgeprägter Anisotropie der Absorption müssen die Drudeschen Gleichungen für eine optisch anisotrope Deckschicht verwendet werden, wie sie in den Gln. (34) und (35) beschrieben sind. Für den Fall des Rhodamin B ergeben sich folgende Vereinfachungen:

Die Farbstoffmoleküle sind mit dem kondensierten Ringsystem flach auf der Oberfläche orientiert (63,64). Da das Übergangsmoment für die hier untersuchten sichtbaren Übergänge parallel zur Längsachse des kondensierten Ringsystems liegt und der senkrecht dazu stehende Benzoessäurering nicht an sichtbaren Übergängen beteiligt ist, hat der Absorptionskoeffizient näherungsweise nur Komponenten parallel zur Oberfläche (x -Komponente $k_{2,x}$). Die senkrecht zur Oberfläche stehende Komponente $k_{2,z}$ wird näherungsweise gleich Null gesetzt. Die Polarisierbarkeiten α_x und α_z werden näherungsweise gleich gesetzt, da in x -Richtung und in z -Richtung jeweils π -Systeme vorliegen. Der Brechungsindex n_2 wird daher als annähernd isotrop und feldunabhängig angenommen, also gilt $n_{2,x} \approx n_{2,z} \equiv n_2$.

Mit den genannten Näherungen folgen aus den Drude -
schen Gleichungen für anisotrope Deckschichten die
Ausdrücke

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp} = \frac{\delta}{\lambda} K_{\perp} (2k_{2,x} - \beta_{\perp} n_2) \Delta k_{2,x} \quad (63)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel} = \frac{\delta}{\lambda} K_{\parallel} (2\alpha_{\parallel} k_{2,x} - \beta_{\parallel} n_2) \Delta k_{2,x} \quad (64)$$

Zur Auswertung wurden die Differenzen zwischen dem
Maximum und dem Minimum der erhaltenen Kurven gebildet,
z.B. in Abb. 23 zwischen den Effekten bei $\lambda_1 = 570$ nm
und $\lambda_2 = 620$ nm.

So erhielt man für senkrechte Polarisation des Lichts
die Gleichungen

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp, \lambda_1} = \frac{\delta}{\lambda_2} K_{\perp}(\lambda_2) (2k_{2,x}(\lambda_2) \Delta k_{2,x}'' - \beta_{\perp}(\lambda_2) n_2(\lambda_2) \Delta k_{2,x}'') \quad (65)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp, \lambda_1} = \frac{\delta}{\lambda_1} K_{\perp}(\lambda_1) (2k_{2,x}(\lambda_1) \Delta k_{2,x}' - \beta_{\perp}(\lambda_1) n_2(\lambda_1) \Delta k_{2,x}') \quad (66)$$

und entsprechend für parallele Polarisation

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel, \lambda_2} = \frac{\delta}{\lambda_2} K_{\parallel}(\lambda_2) (2\alpha_{\parallel} k_{2,x}(\lambda_2) \Delta k_{2,x}'' - \beta_{\parallel}(\lambda_2) n_2(\lambda_2) \Delta k_{2,x}'') \quad (67)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel, \lambda_1} = \frac{\delta}{\lambda_1} K_{\parallel}(\lambda_1) (2\alpha_{\parallel} k_{2,x}(\lambda_1) \Delta k_{2,x}' - \beta_{\parallel}(\lambda_1) n_2(\lambda_1) \Delta k_{2,x}') \quad (68)$$

Nun wurden die Differenzen

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\lambda_2, \perp} - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\lambda_1, \perp} = \Delta\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\lambda_2, \parallel} - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\lambda_1, \parallel} = \Delta\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel}$$

gebildet, wobei die Ausdrücke wie folgt lauteten:

$$\Delta\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp} \approx \frac{\delta}{\lambda_0} \bar{K}_{\perp} (2\bar{K}_{2,x} \Delta(\Delta k_{2,x}) - \bar{\beta}_{\perp} \bar{n}_2 \Delta(\Delta k_{2,x})) \quad (69)$$

$$\Delta\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel} \approx \frac{\delta}{\lambda_0} \bar{K}_{\parallel} (2\alpha_{\parallel} \bar{K}_{2,x} \Delta(\Delta k_{2,x}) - \bar{\beta}_{\parallel} \bar{n}_2 \Delta(\Delta k_{2,x})) \quad (70)$$

Dabei waren die Größen $\bar{K}_{\perp}, \bar{K}_{\parallel}, \bar{\beta}_{\perp}, \bar{\beta}_{\parallel}, \bar{K}_{2,x}$ und $\bar{n}_2$ wie folgt definiert:

$$\bar{K}_{\perp} = \frac{1}{2} (K_{\perp}(\lambda_1) + K_{\perp}(\lambda_2))$$

$$\bar{K}_{\parallel} = \frac{1}{2} (K_{\parallel}(\lambda_1) + K_{\parallel}(\lambda_2))$$

$$\bar{\beta}_{\perp} = \frac{1}{2} (\beta_{\perp}(\lambda_1) + \beta_{\perp}(\lambda_2))$$

$$\bar{\beta}_{\parallel} = \frac{1}{2} (\beta_{\parallel}(\lambda_1) + \beta_{\parallel}(\lambda_2))$$

$$\bar{K}_{2,x} = \frac{1}{2} (k_{2,x}(\lambda_1) + k_{2,x}(\lambda_2))$$

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{2} (n_2(\lambda_1) + n_2(\lambda_2))$$

Die Wellenlänge λ_0 entsprach der des Nulldurchgangs der Modulation (in Abb. 23 $\lambda_0 = 595$ nm). Die Auswahl der Schichtdicke zu $\delta = 10 \text{ \AA}$ erfolgte unter Berücksichtigung der Geometrie des Moleküls nach Angaben von Weigl (54).

Aus den Gln. (69) und (70) wurden die Produkte $k_{2,x} \Delta(\Delta k_{2,x})$ und $n_2 \Delta(\Delta k_{2,x})$ berechnet, die für die Ruhepotentialle $E_o = 0 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und $E_o = + 100 \text{ mV}_{\text{sce}}$ und für die Modulationsamplituden $\Delta E = \pm 50, \pm 100$ und $\pm 150 \text{ mV}$ in Tabelle 1 dargestellt sind. Die optischen Konstanten n_3 und k_3 , die zur Auswertung nach den Drudeschen Gleichungen benötigt wurden, wurden von Kolb (65) gemessen.

Tab. 1

$E_o \text{ (mV}_{\text{sce}})$	$\Delta E \text{ (mV)}$	$\bar{k}_{2,x} \Delta(\Delta k_{2,x})$	$n_2 \Delta(\Delta k_{2,x})$
0	± 50	0.9734	0.0417
	± 100	1.9502	0.0835
	± 150	2.9236	0.1252
+ 100	± 50	0.6765	0.0289
	± 100	1.5740	0.0394
	± 150	1.7984	0.0770

Aus dem von Reich angegebenen Absorptionsspektrum von Rhodamin B wurde für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 jeweils ein k - Wert entnommen, durch dessen Mittelwert $\bar{k}_{2,x}$ die aus den Drudeschen Gleichungen erhaltenen Produkte dividiert wurden. So konnten die in Tab. 2 dargestellten Änderungen des Absorptionskoeffizienten $\Delta(\Delta k_{2,x})$ erhalten werden.

Tab. 2

$E_o \text{ (mV}_{\text{sce}})$	$\Delta E \text{ (mV)}$	$\Delta(\Delta k_{2,x})$	n_2
0	± 50	0.1782	0.132
	± 100	0.3569	0.117
	± 150	0.5351	0.117

Tab. 2

E_o (mV _{sce})	ΔE (mV)	$\Delta(\Delta k_{2,x})$	n_2
+100	± 50	0.1238	0.117
	± 100	0.2881	0.117
	± 150	0.3291	0.117

Auffällig sind die kleinen Werte, die für n_2 erhalten werden. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der Tatsache, daß der Brechungsindex als annähernd isotrop angenommen wurde, die Berechnung der $\Delta(\Delta k_{2,x})$ aber nach einem anisotropen Modell erfolgte.

Die so berechenbaren $\Delta(\Delta k_{2,x})$ - Werte, die durch Änderung der Feldstärke in der elektrochemischen Doppelschicht verursacht sein sollten, mußten nun zu diesen Feldstärkeänderungen korreliert werden. Im Fall der ersten Ableitung des Absorptionsspektrums und einer linearen Abhängigkeit von F wird die feld - bedingte Absorptionsänderung durch das erste Glied der von Reich (29) angegebenen Gleichung (62) beschrieben:

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta \mu \cos \tilde{\nu}}{hc} \tilde{F} \frac{\partial \epsilon}{\partial \tilde{\nu}} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \alpha}{hc} \tilde{F}^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \tilde{\nu}} + \frac{1}{2} \frac{(\Delta \mu)^2 \cos^2 \tilde{\nu}}{h^2 c^2} \tilde{F}^2 \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial \tilde{\nu}^2} + \dots$$

Dabei ist

$$\Delta \epsilon = \frac{4\pi \Delta k_{2,x}}{\lambda} \quad (71)$$

Die Dipolmomentdifferenz $\Delta \mu$ wurde bei Rhodamin B zu $\Delta \mu = 1.7$ Debye bestimmt, die Dispersion des molaren Extinktionskoeffizienten war $\frac{\partial \epsilon}{\partial \tilde{\nu}} = 2.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ (62). Für $\cos \tilde{\nu}$, den Cosinus des Winkels zwischen der Dipolmomentänderung $\Delta \mu$ und der Richtung des äußeren Feldes, kann nach (62) abgeschätzt werden, daß $\cos \tilde{\nu} \approx 1$. Mit den aus den Drudeschen Gleichungen berechneten

Werten für $\Delta(\Delta k_{2,x})$ kann nun eine Beziehung zur Berechnung der Feldstärkeänderung $\Delta \vec{F}$ aus Änderungen des Absorptionskoeffizienten der adsorbierten Moleküle angegeben werden:

$$\Delta F = \frac{4\pi hc}{\lambda \Delta \mu \cos} \frac{\Delta(\Delta k_{2,x})}{\frac{\partial \epsilon}{\partial V}} = 2.5885 \cdot 10^5 \cdot \Delta(\Delta k_{2,x}) \text{ (V/cm)}$$

In Tab. 3 sind die berechneten Feldstärkeänderungen $\Delta \vec{F}$ für die einzelnen Elektrodenruhepotentiale E_0 und die Modulationsamplituden ΔE angegeben.

Tab. 3

E_0 (mV _{sce})	ΔE (mV)	$\Delta \vec{F}$ (V/cm)
0	± 50	$1.03 \cdot 10^6$
	± 100	$1.03 \cdot 10^6$
	± 150	$1.03 \cdot 10^6$
+ 100	± 50	$7.14 \cdot 10^5$
	± 100	$8.31 \cdot 10^5$
	± 150	$6.33 \cdot 10^5$

Es ergeben sich unterschiedliche Werte für $\Delta \vec{F}$ für die beiden an Silber gewählten Elektrodenruhepotentiale. Das Ruhepotential $E_0 = 0$ mV_{sce} liegt im Bereich des Ladungsnullpunktes einer Silberelektrode, sodaß in diesem Potentialbereich bei allen drei Amplituden der Potentialmodulation keine Bedeckung der Oberfläche mit einer oxidischen Deckschicht vorliegt. Die Feldstärke, die durch die Potentialmodulation erzeugt wird, wirkt allein in der Schicht der adsorbierten Moleküle und hat so die Möglichkeit maximaler Wechselwirkung mit diesen. Bei $E_0 = + 100$ mV_{sce} können die Spitzen der Potentialmodulation in den Potentialbereich der Oxidbildung am

Silber hineinreichen, sodaß ein beträchtlicher Teil der Feldstärke schon in der Oxidschicht abfällt. Die restliche Feldstärke, die in der gesamten zusätzlichen Schicht der adsorbierten Moleküle wirksam wird, bewirkt nur eine geringere Bandenverschiebung. Die erhaltenen ΔF - Werte, die sich nur auf die Schicht der adsorbierten Moleküle beziehen, liegen im Bereich von Prozent der ursprünglichen Feldstärke der elektrochemischen Doppelschicht, wenn in der Doppelschicht eine Feldstärke von $\vec{F} \approx 10^7$ V/cm zugrunde gelegt wird.

8: Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde versucht, Elektrochromieeffekte in der elektrochemischen Doppelschicht einer Elektrode mit den Mitteln der elektrochemischen Modulations - reflexionsspektroskopie nachzuweisen.

Die untersuchten Systeme waren an Platinelektroden adsorbierte Pikrinsäure sowie an Platin - und Silber - elektroden adsorbiertes Rhodamin B. Dabei liessen sich im Fall der Adsorption von Pikrinsäure an Platin keine Elektrochromieeffekte nachweisen. Im Fall des Rhodamin B wurden die Abhängigkeiten der Modulationsreflexions - spektren vom Elektrodenruhepotential E_0 , der Amplitude ΔE der Potentialmodulation, der Konzentration c und dem pH - Wert untersucht. Die Änderungen der optischen Konstanten, speziell des Absorptionskoeffizienten k_2 der adsorbierten Moleküle, wurden nach Drude aus den Modulationsreflexionsspektren von an Silberelektroden adsorbierten Rhodamin B - Molekülen nach einem einfachen anisotropen Modell berechnet. Es wurde eine Beziehung zwischen der Feldstärkeänderung ΔF der Doppelschicht und der Änderung des Absorptionskoeffizienten $k_{2,x}$ angegeben.

9. Literaturverzeichnis

1. Kuhn, H.
J.Chem. Phys. 16, 287 (1948)
2. Kuhn, H.
Helv. Chim. Acta 31, 1441 - 8 (1948)
3. Kuhn, H.
J. Chem. Phys. 17, 1198 (1949)
4. Kuhn, H.
J. Chem. Phys. 34, 1308 (1951)
5. Kuhn, H.
Z. Elektrochem. 53, 165 (1949)
6. Schmitt, O.
Ber. dtsch. chem. Ges. 73, A97 (1940)
7. Simpson, W.T.
J. Chem. Phys. 16, 1124 (1948)
8. Damaskin, B.B.
Elektrochimia 4, 1336 (1968)
9. Parsons, R., Symons, P.C.
J. Phys. Chem. 64, 1077 (1968)
10. Lawrence, J., Parsons, R.
Trans. Farad. Soc. 64, 751 (1968)
11. Lawrence, J., Parsons, R.
Trans. Farad. Soc. 64, 1656 (1968)
12. Payne, R.
Advances Electrochem. and Electrochem. Eng. 7, (1970)
13. Ivanov, V.F., Damaskin, B.B.
Symposium "Adsorption and the Electrochemical
Double Layer in Electrochemistry", Izd. Nauka,
Moskau, 1972, p.15
14. Meyer, H.
Physik dünner Schichten, Wiss. Verlagsanstalt
Stuttgart 1950, Bd.1, S.133
15. ibid. S.147

16. Drude, P.
Wiedemanns Ann. 34, 489 (1888)
17. McIntyre, J.D.E., Aspnes, D.E.
Surf. Sci. 24, 417 (1971)
18. Plieth, W.J.
Chemie - Ing. Techn. 44, 221 (1972)
19. Plieth, W.J.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 871 (1973)
20. Kolb, D.M., McIntyre, J.D.E.
Surf. Sci. 28, 321 (1971)
21. Platt, J.R.
J. Chem. Phys. 34, 862 (1961)
22. Labhart, H.
Advances in Chem. Phys. 13, 179 (1967)
23. Herzberg, G.
Molecular Spectra and Molecular Structure
McGraw - Hill, New York 1950
24. Liptay, W.
Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965)
25. Labhart, H.
Helv. Chim. Acta 44, 457 (1961)
26. Liptay, W., Czekała, J.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 721 (1961)
27. Onsager, L.
J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
28. Böttcher, C.J.F.
Theory of Electric Polarization, Elsevier,
Amsterdam 1952
29. Reich, R., Schmidt, S.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 589 (1972)
30. Liptay, W.
Z. Naturforsch. 18a, 705 (1963)
31. Weber, G.
J. Chem. Phys. 43, 521 (1965)

32. Liptay, W.
Angew. Chem. 81, 195 (1969)
33. Labhart, H.
Helv. Chim. Acta 44, 447 (1961)
34. Reich, R. Schmidt, S.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 599 (1972)
35. Handbook of Chemistry and Physics, Jahrgang 1972 - 73
36. Fieser, L.F., Fieser, M.
Organische Chemie, Verlag Chemie Weinheim/Bergstrasse
1972, S. 828
37. Ives, D.J.G., Moseley, P.G.N.
J. Chem. Soc. B Phys. Org. 757 (1966)6
38. Jaekel, W.
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 296, 207 (1957)
39. Molnar, J.
Compt. rend. 59, 201 (1935)
40. Zuman, P.
The Elucidation of Organic Electrode Processes
Academic Press New York, 1969
41. Lingane, J.J.
Electroanalytical Chemistry
42. Lingane, J.J.
J. Am. Chem. Soc. 67, 1916 (1945)
43. Bergmann, C., James, J.C.
Trans. Farad. Soc. 50, (1954)
44. Pearson, J.
Trans. Farad. Soc. 44, 683 (1948)
45. Wenger, P.E., Monnier, D.E., Schmidgall, H.
Helv. Chim. Acta 35, 1108 (1952)
46. Plieth, W.J., Gruschinske, P.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 485 (1972)
47. Noelting, E., Dziewonski, B.
Ber. 38, 3516 (1905)

48. Nikitine, S., El Komoss, S.G.
Compt. rend. 236, 179 (1953)
49. Kuhn, H., Jacobi, H.
Z. Elektrochem. 66, Nr.1, 46 (1962)
50. Lewis, G.N., Bigeleisen, J.
J. Am. Chem. Soc. 65, 2102 (1943)
51. König, E., Förster, Th.
Z. Elektrochem. 61, 347 (1957)
52. Stevens, B., Conelly, N., Suppan, P.
Spectrochim. Acta 22(12), 2121 (1966)
53. Weitz, E., Schmidt, F., Singer, J.
Z. Elektrochem. 46, 222 (1940)
54. Weigl, J.W.
J. Chem. Phys. 24, 364 (1956)
55. Vartanyan, A.J.
J. Tech. Phys. U.S.S.R. 20, 847 (1950)
56. Holmes, W.C., Peterson, A.R.
J. Phys. Chem. 36, 1248 (1932)
57. Berg, H.
Chem. Tech. (Berlin) 6, 585 (1954)
58. Plieth, W.J., priv. Mitteilung
59. Halban, H., Litmanowitsch, M.
Helv. Chim. Acta 24, 38 (1941)
60. Gerischer, H., Tributsch, H.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 437 (1968)
61. Schäfer, G. Dissertation
62. Reich, R. priv. Mitteilung
63. Blomgren, E., J. O'M. Bockris
J. Phys. Chem. 63, 1475 (1959)
64. Conway, B.E., Barradas, R.G.
Electrochim. Acta 5, 319, 349 (1961)
65. Kolb, D.M., priv. Mitteilung

- 66. Blodgett, K., Langmuir, T.
Phys. Rev. 51, 964 (1937)
- 67. Dignam, M.J., Moskovits, M., Stobie,
Trans. Farad. Soc. 67, 3306 (1971)
- 68. Meites, L., Meites, Th.
Anal. Chem. 28, 103 (1956)

10. Anhang

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung durch Prof. Dr. W.J. Plieth hergestellt. Ihm schulde ich aufrichtigen Dank für seine stete Diskussionsbereitschaft und sein ständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Frau G. Steinki danke ich für die Anfertigung der Abbildungen.

Veröffentlichungen und Vorträge

Modulations - Reflexions - Spektroskopie zur Untersuchung der Kinetik der Methylenblau - Reduktion

W.J. Plieth und P. Gruschinske

Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76, 485 (1972)

Influence on Spectral Absorption of Adsorbed Dye Molecules by the Electric Field of the Double Layer

P. Gruschinske, W.J. Plieth

Vortrag ISE - Tagung in Zürich, Herbst 1976

Nachtrag zu S. 82

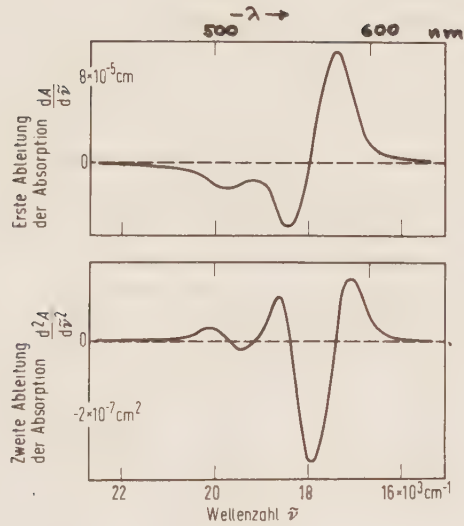


Abb. 27 Erste und zweite Ableitung des
Absorptionsspektrums von Rhodamin B
(nach Reich, aus (29))

Lebenslauf

Ich, Hans - Peter Gruschinske, wurde am 9.8.1947 als Sohn des Bankkaufmanns Herbert Gruschinske und seiner Frau Elsa, geb. Della - Bella, in Berlin geboren. Von 1953 bis 1966 besuchte ich die 3. Grundschule, die 6. Grundschule und die 2. OWZ (Paulsen - gymnasium), alle in Berlin - Steglitz. Auf der 2. OWZ bestand ich im Frühjahr 1966 die Reifeprüfung. Ich begann zum Sommersemester 1966 mit dem Studium der Veterinärmedizin und wechselte zum Wintersemester 1966/67 zur damaligen Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät mit Chemie als Studienfach. Im Herbst 1968 bestand ich die Vordiplomsprüfungen und im Herbst 1970 die mündlichen Diplomprüfungen. Ich begann darauf eine Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Plieth, die ich im Winter 1970/71 fertigstellte. Darauf begann ich mit der vorliegenden Dissertation. Ich war zunächst ein Jahr lang als Tutor und ein Jahr als Teilzeitassistent beschäftigt, wobei mir die Durchführung von Tutorien und Übungen oblag. Danach wurde ich Vollassistent zunächst im Angestellten - verhältnis und später im Beamtenverhältnis, wobei ich das Praktikum in Physikalischer Chemie für Biologen, Biochemiker und Lehramtskandidaten mit Chemie als zweitem Fach organisierte und durchführte.

